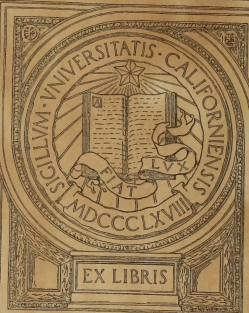


*Enzyklopädie
der
technischen Chemie*

MEDICAL SCHOOL
LIBRARY



COLLEGE OF PHARMACY



Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Fritz Ullmann

Berlin

California College of Pharmacy

Zehnter Band

Saponine – Stereotypmetalle

Mit 241 Textabbildungen

URBAN & SCHWARZENBERG

BERLIN

N., FRIEDRICHSTRASSE 105b

WIEN

I., MAHLERSTRASSE 4

1922

R

Nachdruck der in diesem Werke enthaltenen Artikel sowie deren Übersetzung in fremde Sprachen ist nur mit Bewilligung der Verleger gestattet.

Alle Rechte, ebenso das Recht der Übersetzung in die russische Sprache, vorbehalten

T.D.9
U41
V.10
1922
D

S.

(Fortsetzung.)

Saponine ist die Bezeichnung für gewisse Glucoside (s. Bd. VI, 259), welche die Eigenschaft gemeinsam haben, in wässriger Lösung stark zu schäumen (daher der Name von sapo, Seife); sie schmecken kratzend, wirken trocken niesenerregend und sind mit wenigen Ausnahmen Blutgifte, indem sie lösend auf die roten Blutkörperchen wirken. Saponine sind weit verbreitet im Pflanzenreich (vgl. W. FRIEBOS, Beiträge zur Kenntnis der Guajacpräparate, Stuttgart 1903). Am bekanntesten sind die Vorkommen in der Panamarinde (Quillajarinde), Seifenwurzeln (s. Bd. IV, 518), Roßkastanie, in geringeren Mengen in den grünen Spargelbeeren und dem Efeu.

Nach den Untersuchungen von R. KOBERT sind sie nach der Formel $C_nH_{2n-8}O_{10}$ zusammengesetzt, während ihnen nach FLÜCKIGER die Formel $C_nH_{2n-10}O_{18}$ zukommen soll. Die Saponine sind braune bis farblose, neutrale oder schwach saure Substanzen, die in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln meist unlöslich sind. Schwach verdünnter Alkohol löst in der Siedehitze reichliche Mengen.

Zur Darstellung werden die aufgeschlossenen zerkleinerten Pflanzen, z. B. Roßkastanien, Quillajarinde, durch Behandeln mit Benzin entfettet, mit Wasser oder 95% igem Alkohol ausgezogen, der Extrakt unter Rühren zur Trockne verdampft und der Rückstand gemahlen. Das so erhaltene Rohsaponin kann je nach Erfordernis entweder mit Äther extrahiert oder durch Lösen in Wasser, Behandeln mit Bleihydroxyd weiter gereinigt werden (D. R. P. 144 760). Nach dem D. R. P. 116 591 soll man die Entfärbung des wässrigen Extrakts mittels Formaldehydlösung vornehmen, wodurch auch Eiweißstoffe ausgefällt werden. Über die Gewinnung von Saponin aus dem Guajacbaum s. D. R. P. 156 954; die Herstellung aus grünen Spargelbeeren ist im D. R. P. 304 706, aus Zellstofflauge im D. R. P. 311 139 beschrieben.

Verwendung. Saponin wird zum Waschen von sehr empfindlichen Geweben verwendet, ferner als schaumkrafterhöhender Zusatz für Waschmittel aller Art, wie z. B. Zahnpasta, Haarwässer u. ä. (nach L. WEIL, *Seifens.* 1912, 32, ruft es auf den Schleimhäuten des Auges und der Nase Entzündungen hervor). Im Auslande soll gereinigtes Saponin auch als schaumkrafterhöhender Zusatz zu Limonaden, Fruchtsäften u. s. w. verwendet werden.

Literatur: KOBERT, *Ch. Ind.* 1916, 120. — M. BOTTLER, *Kunstst.* 1918, 73. Ullmann.

Saprol s. Desinfektionsmittel, Bd. III, 704.

Zernik.

Sarhysol (Dr. BERNARDS EINHORN-APOTHEKE, Berlin) soll eine Lösung molekularer Mengen von Succinimidquecksilber und monomethylarsensaurem Natrium sein. 1917 an Stelle des Enesols (s. Bd. I, 583) zu Einspritzungen empfohlen.

Zernik.

Sasedan (TEMLER-WERKE, Detmold), dem Sedobrol (s. d.) nachgebildetes Präparat. Sasedanwürfel sind Bouillonwürfel im Einzelgewicht von 4,6 g, die neben je etwa 0,6 g Bromiden je 2,3 g Chlornatrium enthalten. Sasedan-Suppenwürze ist ein analog zusammengesetztes flüssiges Präparat (1916).

Zernik.

Satinweiß ist die Bezeichnung für eine Kalkfarbe, die durch Einwirkung von Kalkmilch auf basisches Aluminiumsulfat entsteht. Ausführliche Angaben über die Herstellung s. A. COBENZL, *Ch. Ztg.* **44**, 661 [1920]. Es dient zur Herstellung von Glacépapieren, d. s. weißgefärbte Buntpapiere (Bd. VIII, 686), und zur Gewinnung von Farblacken (Bd. V, 271).

Ullmann.

Sauerstoff, O, Atomgewicht 16, ist ein geschmack-, geruch- und farbloses Gas. Er ist schwerer als Luft; seine Dichte ist, auf Luft = 1 bezogen, nach RALEIGH 1,10535. Bei 0°, 760 mm und 45° Breite wiegt 1 l Sauerstoff 1,4292 g (JACQUEROD und PINTZA, *C. r.* **139**, 129 [1904]). Eine Stahlflasche mit komprimiertem Sauerstoff (40 l Inhalt, 150 Atm. = 6 cbm Gas) enthält also 8,4 kg Sauerstoff bei 15° bzw. 8,67 kg bei 0°. Es wäre also möglich, die Füllung der Stahlflaschen mit komprimiertem Sauerstoff mit der Wage zu kontrollieren, allerdings muß hierbei beachtet werden, daß der Sauerstoff infolge der Wasserschmierung der Sauerstoffkompressoren sehr feucht ist, so daß sich in der Stahlflasche Wassermengen bis zu mehreren l ansammeln können, die vor jeder Neufüllung entfernt werden müssen. Das Brechungsvermögen ist, auf Luft = 1 bezogen, 0,9243 (RAMSAY und TRAVERS, *Proc. R. Soc.* **62**, 225 [1898]).

Löslichkeit und Absorption. In Wasser ist Sauerstoff sehr wenig löslich. Nach L. W. WINKLER (*B.* **22**, 1764 [1889]) lösen 100 Vol. Wasser 4 Vol. Sauerstoff bei 0° und 3,4 Vol. bei 15°. Wenn man Luft in Wasser einpreßt, so löst sich mehr Sauerstoff im Wasser als Stickstoff.

In absolutem Alkohol ist Sauerstoff leichter löslich. 100 Vol. absoluter Alkohol lösen 28,4 Vol. Sauerstoff (CARIUS, *A.* **94**, 134).

Holzkohle, besonders frisch geglühte, absorbiert nach DEWAR (*C. r.* **139**, 261 [1904]; *Ch. Ztrbl.* **1904**, II, 638) in 1 ccm bei 0° nur 18 ccm, bei -185° dagegen 230 ccm Sauerstoff, die Gasvolumina bei 0° und 760 mm gemessen, wobei 34 g-Cal. entwickelt werden. Holzkohle nimmt Sauerstoff aus der Luft schneller und in ungefähr doppelter Menge auf als den Luftstickstoff. Ähnlich verhalten sich Alkohol, Terpentin, Glycerin, Natriumphosphat- und Natriumcarbonatlösung. Durch Kautschukmembranen diffundiert Sauerstoff schneller als Stickstoff. Auf dieser leichteren Löslichkeit, Absorption und Diffusion des Sauerstoffs im Verhältnis zum Stickstoff basieren die weiter unten angeführten Versuche und älteren Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff aus Luft.

Absorption des Sauerstoffs in Edelmetallen. Während die unedlen Metalle sich mit Sauerstoff chemisch zu Oxyden vereinigen, absorbieren Silber, Gold, Platin und Palladium in der Hitze große Mengen Sauerstoff, den sie zum größten Teil beim Erkalten, den Rest beim Erhitzen auf Rotglut oder im Vakuum wieder abgeben. Werden die Metalle im Sauerstoffstrom auf etwa 450° erhitzt, so nimmt Silber das 4–5fache, Gold das 33–49fache, Platin das 63–77fache seines Volumens, Palladium nur 7,3% auf (NEUMANN, *M.* **13**, 44 [1892]). Der im geschmolzenen Silber absorbierte Sauerstoff entweicht beim Erkalten unter „Spratzen“; nach DUMAS (*C. r.* **86**, 65 [1878]) kann aber der letzte Rest des Sauerstoffs erst im Vakuum beim Erhitzen bis 600° wieder ausgetrieben werden. Wird dem an der Luft geschmolzenen Silber etwas Gold zugesetzt, so entweicht der absorbierte Sauerstoff unter starkem Schäumen (LEVOL, *C. r.* **35**, 63). Geschmolzenes Silber absorbiert das 10fache Volumen Sauerstoff (DEVILLE, *C. r.* **70**, 287, 756). Während Platinfolie und Platinschwamm nur wenig Sauerstoff absorbieren, nimmt Platinschwarz 100 Vol. Sauerstoff auf. Palladiummohr absorbiert beim Erhitzen im Sauerstoffstrom etwa 1000 Vol. Sauerstoff und geht dabei in eine dunkelbraune Substanz

über; er enthält 1,65 % Sauerstoff, der nur durch Erhitzen im Wasserstoffstrom entfernt werden kann; die Absorption von Sauerstoff im Palladiumrohr und vielleicht auch im Platinschwarz ist also wahrscheinlich eine chemische Bildung von Oxyden (MOND, RAMSAY und SHIELDS, *Z. phys. Ch.* **19**, 25 [1896]; **25**, 657 [1898]; s. auch Bd. IX, 182, 430; *Z. anorg. Ch.* **16**, 325 [1898]).

Auf dieser Absorption oder Okklusion des Sauerstoffs in feinverteiltem Platin oder Palladium beruhen die katalytischen Oxydationen und Kontaktverfahren; der absorbierte Sauerstoff vereinigt sich in der Hitze leicht, teilweise auch schon in der Kälte mit gleichzeitig anwesenden oxydierbaren Gasen (z. B. Wasserstoff, Schwefeldioxyd); durch den Kontakt des Sauerstoffs mit Platin oder Palladium werden Reaktionen ermöglicht, die ohne das Metall überhaupt nicht bzw. nur sehr langsam eintreten. Bekannte Anwendungen hiervon sind: Gasanzünder, Räucherlampen, Wasserstoffverbrennung in der Gasanalyse mit Platin- oder Palladium-Asbest, Schwefelsäure-Kontaktverfahren, Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure u. a. (s. Bd. IX, 177, 189).

Die kritische Temperatur des Sauerstoffs liegt bei $-118,8^{\circ}$ mit dem kritischen Druck von 50,8 *Atm.* Diese Angaben von OLSZEWSKI (*C. r.* **100**, 350 [1885]), mit dem Wasserstoffthermometer bestimmt, scheinen die zuverlässigsten zu sein. Der Siedepunkt des Sauerstoffs bei 760 *mm* liegt bei -183° (KAMERLINGH-ONNES und BRAAK, 1908).

Die Änderung des Siedepunkts des flüssigen Sauerstoffs mit wechselndem Druck ist für die Technik der Luftzerlegung sehr wichtig, weil mit zunehmendem Druck das Temperaturintervall zwischen den Siedepunkten des Sauerstoffs und Stickstoffs größer wird; dadurch wird sowohl die Zerlegung der Luft in reinen, flüssigen Sauerstoff und unreine Stickstoffabgase als auch die für gleichzeitige Herstellung reinen Sauerstoffs und reinen Stickstoffs notwendige Wiederverflüssigung der unreinen Stickstoffabgase erleichtert. Bei zunehmendem Druck steigt der Siedepunkt des Sauerstoffs in folgender Weise (Mittel, berechnet aus allen bisherigen Angaben):

Bei <i>Atm.</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	40	50,8	} krit. P.
<i>Kp</i> -183°	177,4	172,4	168,1	164,7	161,8	159,3	157,1	155,1	153,3	145	140	132	125	119	119	

Für verminderten Druck, unter 1 *Atm.*, bestimmten TRAVERS, SENTER und JACQUEROD (*Chem. N.* **86**, 61 [1902]; *Proc. R. Soc. 70*, 488 [1902]) für einzelne Druckpunkte den zugehörigen Siedepunkt und fanden mit dem Heliumthermometer für den Druck von:

<i>mm Hg</i>	760	700	600	500	400	300	200
<i>Kp</i> $-182,8^{\circ}$	183,6	185,0	186,6	188,5	190,8	193,8	

BALY (Phil. Mag. **49**, 517 [1900]) bestimmte für die vollen Temperaturgrade -182° bis -196° die zugehörigen Tensionen in *mm Hg*, die mit den obigen Angaben von TRAVERS gut übereinstimmen; als Fortsetzung obiger Reihe seien hier nur die letzten genannt:

<i>mm Hg</i>	249,0	220,0	193,5	170,0	138,4
<i>Kp</i> -192°	193	194	195	196	

Für noch geringere Drucke geben OLSZEWSKI und ESTREICHER (Phil. Mag. [5] **40**, 454 [1895]) an:

<i>mm Hg</i>	129,1	91,8	61,8	41,8	31,8	21,8	13,0	10,5	7,8	4	mm	1	mm
<i>Kp</i> $-196,3^{\circ}$	198,7	201,1	203,4	204,8	206,8	208,9	209,8	211,2	211,2	211,2	noch flüssig	218,4	fest

Wärmekonstanten des gasförmigen und flüssigen Sauerstoffs: die spezifische Wärme des Sauerstoffgases ist nach REGNAULT (Mem. de l'Acad. **26**, 1 [1862]) für den Temperaturbereich von $+13^{\circ}$ bis $+207^{\circ}$ bei konstantem Druck 0,2175, bezogen auf gleiches Gewicht Wasser von 15° . HOLBORN und AUSTIN (Akadem. W. **1905**, 175) fanden für 1 *Atm.* bei 20° bis 440° für Sauerstoffgas 0,224 und bei 20° bis 630° 0,230 *g Cal.*; zum Vergleich seien hier beigefügt die Bestimmungen derselben Autoren bei 20° bis 440° für Stickstoff 0,242 und Luft 0,237. Nach KOLBE „Flüssige Luft“, 371, Tabelle 2 (aus „Hütte“, 22. Aufl., S. 398) beträgt die spezifische Wärme zwischen 0° und 200° bei konstantem Druck für 1 *kg* 0,218 und für 1 *cbm* 0,286; bei konstantem Volumen für 1 *kg* 0,156 und für 1 *cbm* 0,204.

Das Verhältnis *k* der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen ist 1,40.

Die spezifische Wärme des flüssigen Sauerstoffs ist nach ALT (*Ann. Phys.* **13**, 1010 [1904]; *Phys. Z.* **6**, 346 [1905]) zwischen -183° und -200° für 1 g flüssigen Sauerstoffs $0,347 \pm 0,014$ unter konstantem Druck von 1 *Atm.*; (vgl. auch ESTREICHER, *Z. phys. Ch.* **49**, 597 [1904]).

Die Verdampfungswärme eines kg flüssigen Sauerstoffs beträgt beim *Kp* -183° und 760 mm 51 kg-Cal. (ALT, *Ch. Ztrbl.* **1905**, II, 12; s. auch Bd. VII, 641).

Der Ausdehnungskoeffizient des Sauerstoffgases ist $\alpha = 0,00367$. Der Ausdehnungskoeffizient des flüssigen Sauerstoffs ist 0,00385 bei den Temperaturen von -184° bis -205° nach BALY und DONNAN (*Soc.* **81**, 907 [1902]).

Der flüssige Sauerstoff hat eine hellblaue Farbe, die schon bei ungefähr 85 % Reinheitsgrad (Rest: Stickstoff und Argon) deutlich erkennbar wird und mit steigendem Sauerstoffgehalt immer mehr zunimmt. Er ist beweglich wie Wasser und etwas schwerer als dieses. Sein *spez. Gew.* beträgt unter atmosphärischem Druck beim *Kp* 1,135 (Mittel aus zahlreichen Literaturangaben); es nimmt mit fallender Temperatur gleichmäßig zu bis 1,27 vor dem Schmelzpunkt; außerdem wird es aber auch erhöht durch einen Gehalt an flüssigem Argon (*D* 1,4). Denn der durch Luftverflüssigung gewonnene „reine“ Sauerstoff enthält immer einige Prozente flüssiges Argon, nach CLAUDE (*C. r.* **151**, 753 [1910]) meist mehr als 3 %; Verfasser fand in 56 Analysen 1,6–4,3 %, im Durchschnitt 2,8 % Argon.

Flüssiger Sauerstoff leitet die Elektrizität nicht, ist aber stark magnetisch; ein Reagensglas mit flüssigem Sauerstoff (oder sauerstoffreicher flüssiger Luft), zwischen den Polen eines Hufeisenmagneten pendelnd aufgehängt, wird auf mehrere cm Entfernung angezogen. Das magnetische Moment des Sauerstoffs ist $= 1$, wenn das des Eisens zu 1000 angenommen wird. Kühlt man flüssigen Sauerstoff bei Atmosphärendruck von -183° bis zum Siedepunkt des Stickstoffs ($-195,8^{\circ}$) ab, z. B. durch äußere Kühlung des Sauerstoffbehälters mittels abgesaugter flüssiger Luft, so verflüssigt sich die auf der Oberfläche des flüssigen Sauerstoffs lagernde Luft, und der Sauerstoff wird wieder stickstoffhaltig. Nach ERDMANN und BEDFORD (*B.* **37**, 1184, 2545 [1904]) beginnt diese Stickstoffaufnahme schon, bevor der Siedepunkt der atmosphärischen Luft (-191°) erreicht ist; die Menge des aufgenommenen Stickstoffs soll 42 % bei $-190,5^{\circ}$ und bei $-191,5^{\circ}$ über 50 % des Gewichts betragen. Vgl. hierzu STOCK (*B.* **37**, 1432 [1904]) und die Versuche über Mischungen von flüssigem Sauerstoff mit flüssigem Stickstoff von STOCK und NIELSEN (*B.* **39**, 3393 [1906]) und von DOLEZALEK (*Z. phys. Ch.* **71**, 191).

Wenn man flüssigen Sauerstoff mit dunklen, elektrischen (Glimm-) Entladungen behandelt, so geht er größtenteils in flüssiges, indigoblaues Ozon über. Auch starke ultraviolette Strahlen (Quarzglas-Quecksilber-Lampe) bewirken diese Umwandlung. Solche Versuche müssen aber mit Vorsicht ausgeführt werden, da flüssiges Ozon infolge innerer Spannung sehr explosiv ist. Sobald Spuren organischer, leicht verbrennlicher Substanz (z. B. schon Staubeilchen) in flüssiges Ozon fallen, kann der Zerfall des flüssigen Ozons plötzlich und explosionsartig eintreten. Aus Mischungen von viel flüssigem Sauerstoff mit wenig flüssigem Ozon verdampft zunächst Sauerstoff, da Ozon bei -119° siedet, und das flüssige Ozon sammelt sich in dem letzten Rest des flüssigen Sauerstoffs an; durch die eben genannte Explosionsmöglichkeit oder auch durch plötzliches Aufsieden infolge Siedeverzugs (besonders in Glas-Vakuumgefäßen) wird dann der letzte Rest Flüssigkeit aus dem Gefäß geschleudert.

Fester Sauerstoff. Die innere Abkühlung des flüssigen Sauerstoffs durch Druckverminderung und Absaugen, ebenso die äußere Kühlung durch abgesaugte flüssige Luft reichen nicht aus, um flüssigen in festen Sauerstoff überzuführen.

Während flüssiger Stickstoff durch einfaches Absaugen auf 70–80 mm Hg-Druck bei $-210,5^{\circ}$ zu weißen Krystallen erstarrt (vgl. Bd. VII, 642), bleibt Sauerstoff bei 4 mm noch flüssig. Um den Erstarrungspunkt des Sauerstoffs zu erreichen, muß äußere Abkühlung mit flüssigem Wasserstoff ($Kp = -252,8^{\circ}$ nach TRAVERS und JACQUEROD 1902) angewendet werden. Auf diese Weise erhielt zuerst DEWAR (*Ch. N.* 73, 40 [1896]) festen Sauerstoff als eine harte bläuliche Masse. Als Schmelzpunkt gab ESTREICHER (*Anz. Akad. Wiss. Krakau* 1903, 831) -227° bei 9 mm Hg-Druck an; zuverlässiger erscheinen die neueren Bestimmungen von KAMERLINGH-ONNES und CROMMELIN (*Ch. Ztrbl.* 1911, II, 348), die den Schmelzpunkt bei etwa 1 mm Hg zu $-218,4^{\circ}$ und die Dichte des festen Sauerstoffs bei -253° zu 1,41 angeben.

Vergasung. Aus 1 l flüssigen Sauerstoffs entstehen nach Vergasung auf Atmosphärendruck bei 0° bzw. 14° bzw. 27° rund 790 bzw. 830 bzw. 870 l Sauerstoffgas. Genauere Zahlen berechnet HANSEN (*Ch. N.* 92 172 [1905]; *Ch. Ztrbl.* 1905, II, 1406) aus DEWARs experimentellen Beobachtungen.

Wertigkeit. Bis Ende vorigen Jahrhunderts galt der Sauerstoff fast ausschließlich als zweiwertig, und erst durch neuere Arbeiten wurde nachgewiesen, daß vierwertiger Sauerstoff als basenbildendes Element in organischen Sauerstoffverbindungen angenommen werden muß, und daß diese Verbindungen als Salze des Oxoniumhydroxydes $HO \cdot O : H_3$ aufgefaßt werden müssen. Vgl. die Literaturzusammenstellung bei P. WALDEN, *B.* 34, 4185 [1901] und 35, 1764 [1902].

Die chemischen Eigenschaften des reinen Sauerstoffgases sind dieselben wie die der Luft, nur verstärkt entsprechend der 5fachen Konzentration. Der Sauerstoff vereinigt sich infolge seiner großen chemischen Aktivität mit allen Elementen außer Fluor und den 5 Edelgasen; auch von Gold und den Platinmetallen sind sauerstoffhaltige Verbindungen bekannt. Die aus direkter Verbindung entstehenden Oxyde werden je nach der Zahl der aufgenommenen Sauerstoffatome als Mono-, Di-, Sesqui-, Tri-, Tetra-, Pent- und Heptoxyde bezeichnet. Der Name Peroxyd oder Superoxyd kommt nur dem Oxyd mit einer Bindung zwischen 2 Sauerstoffatomen zu; Suboxyde sind die Verbindungen mit geringerer als der normalen Valenz. Der Sauerstoff kommt in mehreren allotropen Modifikationen vor; hier soll nur der gewöhnliche Sauerstoff O_2 behandelt werden; über Ozon O_3 , Oxozone O_4 , Ozonide und Antozon s. den Beitrag Ozon, Bd. VIII, 639.

Viele Elemente verbinden sich mit Sauerstoff in mehr als einem Gewichtsverhältnis, z. B. N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 (N_2O_4), N_2O_5 ; ebenso MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_7 . Man unterscheidet sie durch die Endungen -o und -i (Ferro- und Ferriverbindungen) oder als Oxydul und Oxyd (Eisenoxydul und Eisenoxyd). Besser und für Elemente mit mehr als 2 Valenzen eindeutig ist die Bezeichnung nach K. A. HOFMANN mit der in Klammern beigesetzten Valenzzahl: Cu_2O Kupfer-(1)-oxyd, FeO Eisen-(2)-oxyd, Cr_2O_3 Chrom-(3)-oxyd, PbO_2 Blei-(4)-oxyd, P_2O_5 Phosphor-(5)-oxyd, MoO_3 Molybdän-(6)-oxyd, Mn_2O_7 Mangan-(7)-oxyd.

Die Oxydation verläuft auch in reinem Sauerstoff ohne sonstige äußere Einwirkung bei den meisten Stoffen nur langsam, und nur sehr wenige Elemente (K , Na , Rb , Cs , P) oder Verbindungen (z. B. NO) vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell mit Sauerstoff. Noch langsamer werden die Oxydationen oder Verbrennungserscheinungen an der Luft (Rosten und Anlaufen der Metalle, Verwesung organischer Stoffe). Trotz der sehr langsamen Sauerstoffaufnahme wird hierbei häufig viel Oxydationswärme entwickelt, die beim Fehlen genügender Lüftung sich bis zur Entzündungstemperatur steigern kann; daher die „Selbstentzündung“ von Kohlenlagern, Heu, Stroh und die „Selbsterhitzung“ von Getreide, Mehl, Sprengstoffen, Explosionsstoffen, z. B. Geschoß- und Munitionslager, die deshalb dauernd mit Thermometern kontrolliert oder unter Stickstoff oder Kohlendioxyd gelagert werden müssen.

Zur Einleitung einer Oxydation oder Verbrennung muß daher meistens ein die Oxydation erleichterndes oder auslösendes Agens hinzutreten: hauptsächlich äußere Wärmezufuhr oder eine andere Temperaturerhöhung, z. B. Kompressionswärme (deshalb keine Ölschmierung der Säurekompressoren und kein Einfetten oder Einölen der Ventilgewinde an den Stahlflaschen mit komprimiertem Sauerstoff) oder die Reaktionswärme anderer gleichzeitiger Oxydationsvorgänge (GOLD-SCHMIDTS Schweißverfahren, bei dem durch die erste Reaktion $BaO_2 + Mg$ die zweite Eisenoxyd + Aluminium ausgelöst wird); nächst dem wird die Intensität und Schnelligkeit der Oxydation beeinflußt durch die Konzentration des Sauerstoffs. Stoffe, die, an der Luft erwärmt, sich nur langsam oder gar nicht oxydieren oder schwach glimmen, verbrennen in reinem Sauerstoffgas sofort mit intensiver Licht- und Wärmeentwicklung: Eisen, Schwefel, Kohle, Diamant, Phosphor, Zündschwamm, glimmendes Holz. Ebenso kann schon sehr feine Verteilung des oxydablen Körpers in der Luft plötzliche Oxydationen bewirken: Kohlenstaub- oder Mehlstaubexplosionen. Auch Sonnenlicht wirkt auf manche Oxydationsvorgänge beschleunigend ein: z. B. Verwesung organischer Stoffe. Häufig angewandte Mittel zur Auslösung von Verbrennungen oder Oxydationen sind ferner Druck, Elektrizität (Zündungen von Gasmischen in Gaskraftmaschinen), abwechselnde Einwirkung von Sonnenlicht und Feuchtigkeit (Zerstörung von Kleiderstoffen, Seide; Bleichen von Farbstoffen) und Katalyse (Platin, Metalloxyde u. a.); schon ein geringer Feuchtigkeitsgehalt wirkt in einigen Fällen als Katalysator, z. B. bei der Wasserbildung aus Knallgas: Sauerstoff und Wasserstoff in vollkommen trockenem Zustande vereinigen sich bei 1000° noch nicht, während sie mit ganz geringem Wassergehalt schon bei 180° beginnen sich zu vereinigen (Näheres s. „Katalyse“ Bd. VI, 665).

In flüssigem Sauerstoff, der gegenüber reinem Sauerstoffgas 800 fach, gegenüber Luft 4000 fach konzentriert ist, gehen alle Verbrennungserscheinungen trotz der tiefen Temperatur von -183° explosionsartig schnell vor sich, aber nur dann, wenn ein sehr geringer Teil des oxydablen Stoffes (z. B. Eisen) bzw. des verbrennbaren (z. B. Holz, Papier etc.) glühend ist bzw. noch glimmt (vgl. die Versuche Bd. VII, 642). Ohne eine solche vorherige starke Erhitzung und ohne ein solches Glimmen oder sonstiges Entzünden der Stoffe tritt in flüssigem Sauerstoff keine Verbrennung und auch keine oberflächliche Oxydation ein: Kalium, Natrium und Phosphor, die bei gewöhnlicher Temperatur sich in reinem Sauerstoffgas schnell von selbst entzünden, bleiben in flüssigem Sauerstoff vollkommen unverändert; ebenso können auch leichtbrennbare Gase wie Acetylen oder Flüssigkeiten wie Äther, Benzin, Alkohol, deren Dämpfe mit Luft und noch mehr mit reinem Sauerstoffgas gefährliche explosive Gemische bilden, ohne Gefahr in flüssigen Sauerstoff gebracht werden; sie werden darin schnell fest und verlieren dann ihre explosiven Eigenschaften. Solange dafür gesorgt ist, daß keine brennenden, glimmenden oder glühenden Stoffe, z. B. brennende Zigarren, und keine selbstentzündlichen Körper in der Nähe des flüssigen Sauerstoffs sind, ist das Arbeiten mit flüssigem Sauerstoff vollkommen ungefährlich. Die von Laien manchmal geäußerte Anschauung, daß die Industrie der flüssigen Luft und des flüssigen Sauerstoffs mit großer Feuers- oder Explosionsgefahr verbunden sei und deshalb von der Nähe bewohnter Gebäude ferngehalten werden müsse, entbehrt vollkommen jeder sachlicher Berechtigung.

Die Wärmemengen, die ein Körper beim Verbrennen in reinem Sauerstoff oder in Luft entwickelt, ist dieselbe; aber die Verbrennungstemperatur ist bedeutend höher, weil das 4fache Volumen indifferenten Stickstoffs nicht nutzlos miterhitzt wird. Vgl. Verwendung des Sauerstoffs, S. 33.

Autoxydation. Körper, die an der Luft selbstoxydierbar sind, nehmen häufig den molekularen Luftsauerstoff zunächst vollständig in sich auf unter Bildung von Peroxyden O_2R ; sie zerfallen dann bald in ein beständiges Oxyd OR und ein frei werdendes Sauerstoffatom, das infolge seines naszierenden Zustandes fähig ist, einen andern Körper zu oxydieren, der sonst an der Luft nicht selbstoxydierbar ist. Der aus der Luft von dem ersten Körper aufgenommene gewöhnliche molekulare Sauerstoff ist durch den Übergang in die Peroxydform gespalten und dadurch „aktiviert“. Der erste selbstoxydierbare Körper wird nach M. TRAUBE „autoxydabler Körper“, nach C. ENGLER „Autoxydator“ genannt; den zweiten, nicht selbstoxydierbaren nennt ENGLER den „Acceptor“, den ganzen Vorgang bezeichnet man mit „Autoxydation“. Aus der Spaltung des Peroxyd-Sauerstoffs folgt ohneweiters, daß immer die eine Hälfte des aus der Luft oder sonst aufgenommenen Sauerstoffmoleküls an den Autoxydator, die andere Hälfte an den Acceptor abgegeben wird. Diese zuerst von M. TRAUBE angebahnte und von C. ENGLER ausgebildete Anschauung über die Aktivierung des molekularen Sauerstoffs ist weiter ausgeführt von VAN T'HOFF, OSTWALD, HABER, MANCHOT, JORISSEN u. a. Vgl. über diese freiwillige Oxydation und die gekoppelten Reaktionen die Artikel „Oxydation“ und „Oxydieren“ Bd. VIII, 625, 627.

Geschichtliches. Eine bis auf PLATO zurückgehende Anschauung faßte Stahl (1660–1734) in seiner „Phlogiston-Theorie“ zusammen: darnach sollten alle Körper beim Verbrennen einen Stoff, das Phlogiston, abgeben und in dephlogistierte Körper (die sog. Metallkalke, die heutigen Oxyde) übergehen. Durch Erhitzen mit phlogistonreichen Stoffen, wie z. B. Wasserstoff, Kohle, sollten die Metallkalke wieder Phlogiston aufnehmen und so die Metalle wieder zurückbilden. Als man später derartige Oxydationsprozesse wägend verfolgte und dabei fand, daß das Endprodukt trotz des Entweichens von Phlogiston schwerer war als das Ausgangsmaterial, versuchte man diesen Widerspruch dadurch zu lösen, daß man dem Phlogiston ein negatives Gewicht zuschrieb.

Diese Phlogistontheorie wurde durch die Entdeckung von SCHEELE, PRIESTLEY und RUTHERFORD und durch die Arbeiten von LAVOISIER widerlegt. JÖRGENSEN (Die Entdeckung des Sauerstoffs, *Ch. V. 14* [1909]) hält nicht SCHEELE oder PRIESTLEY, sondern MAYOW für den Entdecker des Sauerstoffs, weil dieser schon 1669 aus der Luft ein mit dem Sauerstoff identisches Gas isoliert hat, das ein wesentlicher und aktiver Bestandteil der Luft und des Salpeters sei; die Luft sei ein zusammengesetzter Körper, das von ihm „spiritus nitro-aereus“ genannte Gas sei ein Element, das zur Atmung und zur Verbrennung nötig sei und sich dabei verzehre. SCHEELE und PRIESTLEY entdeckten 1771 gleichzeitig und unabhängig voneinander den Sauerstoff (vgl. Nachgelassene Briefe und Laboratoriums-Aufzeichnungen von SCHEELE, herausgegeben von NORDENSKIÖLD, Stockholm 1892 und die Abhandlung von PRIESTLEY, *Phil. Trans.* 62, 245 [1772]). Nach G. W. A. KAHLBAUM (Monographien zur Geschichte der Chemie, Heft 1, S. 59) hat SCHEELE den Sauerstoff bereits 1771 vor PRIESTLEY isoliert; jedenfalls war ihm eine größere Anzahl von Darstellungsweisen des Sauerstoffs bekannt (*Ch. Ztg.* 21, 283 [1897]). SCHEELE und PRIESTLEY zerlegten die bis dahin als ein einheitlicher Stoff angesehene Luft in zwei verschiedene Gasarten, von denen nur die eine die Verbrennung brennbarer Stoffe bewirken kann; sie stellten diese Gasart, den Sauerstoff, auch rein dar, zunächst durch Erhitzung von Quecksilberoxyd und dann auf verschiedene andere Weisen, und fanden, daß alle Verbrennungserscheinungen in reinem Sauerstoff unter viel stärkerer Licht- und Wärmeentwicklung vor sich gehen als in gewöhnlicher Luft. Sie erkannten auch, daß die Luft nur infolge ihres Sauerstoffgehalts die Verbrennung brennbarer Stoffe und den Atmungsprozeß der Menschen und Tiere ermöglicht. RUTHERFORD ergänzte 1772 diese Beobachtungen durch den Nachweis, daß die Luft durch den Atmungsvorgang sich verschlechtert und in eine nicht mehr atembare und die Verbrennung nicht unterhaltende Luftart verwandelt; er kann also als der Entdecker des Stickstoffs angesehen werden. LAVOISIER wandte sich ebenfalls gegen die STAHLsche Phlogistontheorie; er prüfte die Versuche von SCHEELE und PRIESTLEY quantitativ nach und zog hieraus den nächstliegenden und richtigen Schluß, daß ein brennender Körper einen Stoff aus der Luft in sich aufnimmt und daß die Verbrennung in einer chemischen Verbindung des brennenden Körpers mit diesem Teil der Luft besteht („antiphlogistische Verbrennungstheorie“). Dieses in der Luft enthaltene, von SCHEELE und PRIESTLEY schon rein dargestellte Gas nannte er Oxygene (Säurebildner, Sauerstoff), weil nach seiner Ansicht alle Endprodukte der Verbrennung oder Oxydation Sauerstoff enthalten und Säurenatur besitzen müßten, eine Anschauung, die heute für die Metalle nicht mehr, für die Metalloide nur noch mit einigen Ausnahmen (Halogensäuren, HCN , H_2S , N_2H u. s. w.) gelten kann. Den bei der Verbrennung zurückbleibenden Luftrest nannte er Azote, weil dieser Luftbestandteil das Leben durch Mangel an Atmungsluft unmöglich macht. Durch diese, zuerst von LAVOISIER angestellten, quantitativen Versuche ist bewiesen, daß das Endprodukt einer Verbrennung genau soviel wiegt, wie der verzehrte Körper und der verbrauchte Sauerstoff zusammen.

Der Sauerstoff (und ebenso Stickstoff, Luft, Wasserstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd, Methan) wurden bis zum Jahre 1877 für „permanente Gase“ gehalten, weil man sie durch keine Druckerhöhung und Temperaturerniedrigung zu verflüssigen vermochte, im Gegensatz zu den „koerziblen Gasen“, die sich durch diese Mittel verhältnismäßig leicht in den flüssigen Zustand überführen ließen. Am 2. Dezember 1877 gelang es L. CAILLETET und am 22. Dezember 1877 RAOUL PICTET, vollkommen unabhängig voneinander und auf verschiedene Weise, den Sauerstoff zu verflüssigen. CAILLETET (*C. r.* 85, 1213 [1877]) kühlte das auf 300 *Atm.* komprimierte Gas durch Verdampfung flüssigen Schwefeldioxyds auf -29° ab; bei plötzlicher Aufhebung des Druckes kondensierte sich der Sauerstoff infolge der Entspannungskälte zu einem dicken weißen Nebel, der den Beginn der Verflüssigung anzeigte. PICTET (*C. r.* 85, 1214 [1877]) erzielte einen besseren Erfolg durch hohen Druck und gleichzeitige Abkühlung unter die kritische Temperatur, ohne irgendwelche Entspannung; er erhielt tropfbar flüssigen Sauerstoff mit 320 *Atm.* und -140° (hergestellt durch Verdampfen einer Mischung von flüssigem Kohlendioxyd mit flüssigem Schwefeldioxyd, der sog. „PICTETSchen Flüssigkeit“). Näheres über die Methoden und Apparate dieser beiden Forscher und die bezüglichen Literaturangaben s. Bd. VII, 645–646. Fester Sauerstoff wurde zuerst von DEWAR 1896 erhalten (*Ch. N.* 73, 40).

Vorkommen. Von allen Grundstoffen ist der Sauerstoff das am häufigsten und in größter Menge vorkommende Element. Ein sehr großer Teil der Erdrinde besteht aus Sauerstoff in Form von Metalloxyden, Carbonaten, Sulfaten, Nitraten, Phosphaten und anderen Sauerstoffsalzen. Reines Wasser enthält 88,9 Gew.-% Sauerstoff (und 11,1 Gew.-% Wasserstoff), Meerwasser durchschnittlich 85,8 Gew.-% Sauerstoff (10,7 Gew.-% Wasserstoff). Die Luft enthält 21 Vol.-% oder 23,2 Gew.-% Sauerstoff. Vgl. den Artikel über Luft, Bd. VII, 637 ff. Die Pflanzen scheiden bei der Assimilation der Kohlensäure Sauerstoff aus, und in den meisten organischen Verbindungen ist er neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff etc. ein wesentlicher Bestandteil.

F. W. CLARKE hat über die relative Häufigkeit der Elemente Berechnungen angestellt, die zwar vielfach auf Schätzungen beruhen, aber doch ein ungefähr zutreffendes Bild der Verbreitung der Elemente ergeben. CLARKE nimmt an, daß die Zusammensetzung der festen Erdrinde bis zu einer Dicke von 16 km ungefähr gleichartig ist, und berechnet, daß diese feste Erdrinde 47 Gew.-% Sauerstoff enthält; diese Zahl erhöht sich auf fast 50%, wenn zu der festen Erdrinde noch die Luft bis ungefähr 10 km Höhe und das gesamte Meerwasser hinzugerechnet wird. Vgl. die von CLARKE angegebene Tabelle der Verbreitung der Elemente in den Lehrbüchern der anorganischen Chemie von H. ERDMANN, 5. Aufl., S. 57 und KARL A. HOFMANN, 2. Aufl., S. 9. Die Hälfte aller dem Menschen zugänglichen Stoffe der Erde besteht hiernach aus Sauerstoff, etwas mehr als $\frac{1}{4}$ aus Silicium, das letzte Viertel hauptsächlich aus Aluminium, Eisen, Calcium, Natrium, Kalium, Magnesium, deren Anteil noch nach ganzen Prozenten zählt, während die anderen Elemente, wie Wasserstoff, Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, nur Zehntelprozente oder wie Stickstoff nur Hundertstelprozente des Ganzen ausmachen. Wenn auch diese Zahlen nicht als absolut richtig betrachtet werden können, so zeigen sie doch die große Verbreitung des Sauerstoffs.

Darstellung. Bei der heute weit verbreiteten, technisch-industriellen Herstellung von Sauerstoff (durch Verflüssigung und Trennung der Luft und durch Elektrolyse des Wassers) wird Sauerstoff im Laboratorium fast durchweg aus den Stahlflaschen mit komprimiertem Gase entnommen; nur in den wenigen Fällen, bei denen es sich um ganz reines Sauerstoffgas in verhältnismäßig geringen Mengen oder um Vorlesungsversuche handelt, wird er jetzt noch im Laboratorium auf chemischem Wege hergestellt werden. Deshalb seien im folgenden vor den technischen Verfahren die Reaktionen zur Darstellung reinen Sauerstoffs nur kurz angegeben.

Darstellung von reinem Sauerstoff im Laboratorium.

1. Erhitzen von Kaliumchlorat ohne oder mit Zusatz eines Katalysators. Die Reaktion verläuft in 2 Phasen, zunächst bei etwa 400° nach der Gleichung: $2 \text{KClO}_3 = \text{KClO}_4 + \text{KCl} + \text{O}_2$, und bei weiterer Erhitzung über 450–500° nach der Gleichung: $\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 2 \text{O}_2$. Wird Kaliumchlorat zu schnell oder in Gegenwart brennbarer Substanzen erhitzt, so können durch zu plötzlichen Zerfall des Moleküls Explosionen eintreten; umgekehrt bei sehr langsamem Erhitzen reinen Chlorats ohne eine als Katalysator wirkende Beimengung verläuft die erste Phase anfangs fast ohne Sauerstoffentwicklung nach der Gleichung: $4 \text{KClO}_3 = 3 \text{KClO}_4 + \text{KCl}$. Aus 1 kg KClO_3 erhält man bei vollständigem Zerfall etwa 275 l Sauerstoff. Da dieser Zerfall unter Wärmeentwicklung vor sich geht: $2 \text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3 \text{O}_2 + 19,6 \text{ Cal.}$, so kann man ihn als exotherme Reaktion mit einem geeigneten Katalysator erleichtern, wodurch gleichzeitig die Reaktionstemperatur um 200–300° erniedrigt wird. Mischt man Chlorat mit gefälltem Eisenoxyd in gleichen Gewichtsmengen, so beginnt die Sauerstoffentwicklung schon bei 120°. Wenn man Braunstein, Kobaltoxyd, Vanadinpentoxyd oder Wolframsäure zum Chlorat zugibt, u. zw. im Gewichtsverhältnis von 10 Chlorat zu 1 Katalysator, so zerfällt das Chlorat schon bei 150° vollkommen, ohne daß der Katalysator selbst in Reaktion tritt und sich verändert. Meistens setzt man noch Kochsalz hinzu, um durch Verzögerung der Reaktion Explosionen zu vermeiden und einen gleichmäßig langsamen Gasstrom zu erhalten. Eine Mischung von 12 Tl. Kaliumchlorat, 6 Tl. Kochsalz und 1 Tl. Braunstein gibt schon bei 205° den gesamten Sauerstoff des Chlorats ab, der aber meist mit etwas Chlor verunreinigt ist.

Zur Vermeidung von Explosionen muß darauf geachtet werden, daß nur vollkommen trockenes, am besten feinkristallinisches oder gepulvertes Chlorat verwendet wird, daß der Braunstein (bzw. die anderen Katalysatoren und Zusätze) keine brennbaren Verunreinigungen wie Kohle, Holzsplitter, Papier u. s. w. oder Grauspießglanzerz enthält und daß kein Chlorat in das Gasabzugsrohr gelangt, weil es sich beim Erhitzen stark aufbläht und dann das Rohr verstopft.

2. Glühen von Quecksilberoxyd. Bei Erhitzung auf über 400°, am besten bei 500–600°, zerfällt Quecksilberoxyd in reinen Sauerstoff und Quecksilberdampf, der sich bei geringer Abkühlung kondensiert. Unter 400° bis zu ungefähr 300° tritt Rückbildung von Quecksilberoxyd ein. Wenn das Quecksilberoxyd nicht ganz frei von Salpetersäure war, so kann der Sauerstoff durch Untersalpetersäuredämpfe verunreinigt sein. Aus 433 g HgO erhält man 1 Mol = 22,4 l Sauerstoffgas.

3. Aus Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd. Zu einer stark mit Schwefelsäure angesäuerten 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung läßt man konz. Kaliumpermanganatlösung zufließen durch einen Tropftrichter, dessen ausgezogenes Ende nach oben gebogen ist. Der sehr reine Sauerstoffstrom ist gleichmäßig und leicht regulierbar (LINDNER, *Ch. Ztg.* 9, 976 [1885]).

4. Aus Kaliumbichromat (3 Tl.) mit 4 Tl. konz. Schwefelsäure erhält man ebenfalls einen gleichmäßigen Strom von Sauerstoff.

5. Aus Bariumsuperoxyd und Ferricyankalium. Man erhält sehr reinen chlor- und kohlendioxidfreien Sauerstoff, wenn man Bariumsuperoxyd mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt und grob gepulvertes Ferricyankalium zugibt (*Ch. Ztg.* 13, 1302, 1338 [1889]; *Z. angew. Ch.* 1890, 448 [1891, 170]).

6. Aus Natriumsuperoxyd. Die Superoxyde von Kalium und Natrium, mit der theoretischen Menge eines Permanganats oder Hypochlorits oder mit einer sehr geringen Menge von Nickel- oder Kobaltsulfat als Katalysator gemengt, entwickeln mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur reinen Sauerstoff. Diese Methode ist auch geeignet zur Entwicklung im KIPP-Apparat, wenn die Mischung in Würfel gepreßt ist (JAUBERT, *C. r.* 134, 778; *Bl.* [3] 27, 566).

7. Aus Chlorkalk. Eine klare konz. Chlorkalklösung, mit einer geringen Menge Kobaltsulfatlösung auf 70–80° erhitzt, gibt eine regelmäßige Entwicklung von Sauerstoff, der aber chlorhaltig ist. Über die Entwicklung aus Chlorkalk und Wasserstoffsuperoxyd im KIPPSchen Apparat s. VOLHARD, *A.* 253, 246 [1889].

8. Nach BAUMANN (*Z. angew. Ch.* 1890, 79) wird der KIPPSche Apparat mit Braunstein (2–4 mm Korngröße) gefüllt und die Zersetzung mit einem Gemisch von 150 ccm konz. Schwefelsäure mit 1 l 3%igem Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen.

9. Durch Elektrolyse. Nach NOYES (Hdb. Anorg. Arbeitsmethoden, Bd. IV, 1, 36) wird sehr reiner Sauerstoff hergestellt durch Elektrolyse von 8%igem carbonatfreien Barytwasser in einem gläsernen U-Rohr-Apparat, mit dem der Reinigungsapparat direkt verblasen werden kann. In das mit kohlendioxidfreier Luft gefüllte U-Rohr wird Barytwasser durch ein enges Seitenrohr eingesaugt, dessen Ende mit einem Stück gehärteten Filtrierpapiers zwecks Erzielung einer vollständig carbonatfreien Barylösung bedeckt ist. Der Sauerstoff wird bei 350–400° über platiniierten Asbest geleitet, um das Ozon in Sauerstoff und den Wasserstoff in Wasser überzuführen. Um vollkommen ozonfreien Sauerstoff zu erhalten, läßt man ihn durch Quecksilber in ein Kölbchen mit Kaliumhydroxyd perlen. Der Sauerstoff wird mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd, das vorher im Sauerstoffstrom destilliert war, getrocknet.

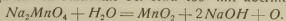
Weitere chemische Reaktionen zur Darstellung von Sauerstoff im Laboratorium sind angegeben in GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM I, 1, 3.

Technische Darstellung von Sauerstoff.

Sauerstoff wird jetzt nur noch durch Zerlegung flüssiger Luft und, zum bedeutend geringeren Teil, durch Elektrolyse erzeugt.

Von den älteren, jetzt vollkommen aufgegebenen technischen Methoden seien hier aus historischen Gründen diejenigen erwähnt, die Sauerstoff aus Luft auf chemischem Wege erzeugten und praktische Bedeutung erlangt haben.

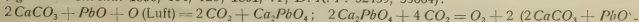
1. Das Verfahren von THÉSIÉ DU MOTAY (Institut. 1868, 48; *Dingler I*, 196, 230) beruhte auf der Zersetzbarkeit des mangansäuren Natriums bei etwa 450° mit überhitztem Wasserdampf:



Mit Luft erhitzt, wird das entstandene Gemisch von Ätznatron und Braunstein wieder in Natriummanganat verwandelt.

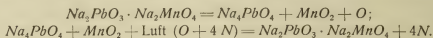
2. MALLET (*C. r.* 64, 286; 66, 349; *J.* 1867, 125) verwendet Kupferchlorür, das, mit Sand und Wasser zu einem Brei angerührt, im Luftstrom auf 100–200° erhitzt, Sauerstoff aufnimmt und in Kupferoxychlorid übergeht. Beim Erhitzen auf 400° gibt dieses den gesamten Sauerstoff wieder ab und wird dann mit Luft und Wasserdampf wieder oxydiert.

3. KASSNER (*Dingler s.* 274, 136, 270 [1889]; *Ch. Ztg.* 17, 1242 [1893]; 22, 225 [1898]; 24, 564 [1900]; *Z. kompr. Gase* 2, 54 [1898]) zersetzt Calciumplumbat Ca_2PbO_4 durch feuchtes Kohlendioxid bei 700°; dabei entwickelt sich 99%iger Sauerstoff; das zurückbleibende Gemenge von Calciumcarbonat und Bleioxyd wird zur Wiedergewinnung des Kohlendioxids erhitzt; dann wird aus dem Calciumoxyd und Bleioxyd wieder mit Luft und Wasserdampf das Calciumplumbat zurückgebildet (vgl. auch *Ch. Ind.* 1890, 104, 120; 1891, 71; *D. R. P.* 52459, 55604):



Eine Anlage nach diesem Verfahren war 1899–1904 in Herste (Westfalen) in Betrieb.

4. KASSNER hat später das Verfahren (Z. *kompr. Gase* 17, 155 [1914]; Ch. Ztg. 1913, 1101, 1210) mit dem von THESSIÉ DU MOTAY kombiniert, indem er statt Calciumorthoplumbat eine Mischung von metableisauem Alkali mit mangansauem Alkali von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{PbO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{MnO}_4$ verwendete:



Der Wasserdampf in Verbindung mit dem Metaplumbat wirkt hierbei als Katalysator für den Zerfall des Manganats. Mit der Zunahme der Arbeitstemperatur bis etwa 500° wächst auch die Reinheit des Stickstoffs, der bei der Regenerierung als Nebenprodukt gewonnen werden kann, so daß das neue KASSNERSCHE Plumbboxan-Verfahren eine fast vollständige Zerlegung der Luft in Sauerstoff und Stickstoff gestattet. Trotz dieser guten Durcharbeitung des Verfahrens ist seine Einführung in die Industrie kaum zu erwarten, weil die Menge des hiernach zu gewinnenden Sauerstoffs immer nur verschwindend gering bleiben wird gegenüber den Millionen von *cbm*, die durch Luftverflüssigung und -zerlegung gewonnen werden.

5. Das BRINSCHES Bariumsuperoxydverfahren war viele Jahre lang als einzige technisch brauchbare Methode in der Industrie in dauerndem Gebrauch in Deutschland (SAUERSTOFF-FABRIK ELKAN, Berlin) und in England (BRINS OXYGEN-WORKS, London). Es beruhte auf der von BOUSSINGAULT gefundenen Tatsache, daß Bariumoxyd beim Glühen an der Luft bei etwa $500-600^\circ$ unter Sauerstoffaufnahme in Bariumsuperoxyd übergeht, das durch stärkeres Glühen auf Hellrotglut (etwa 800°) oder durch bei dunkler Rotglut übergeleiteten Wasserdampf wieder in Bariumoxyd und Sauerstoff zerfällt.

Bei der technischen Durchführung dieses Verfahrens zeigte sich aber, daß das Bariumoxyd bald seine Fähigkeit verlor, sich mit Luft wieder in Superoxyd umzuwandeln, und es ist das Verdienst der Gebrüder BRIN (1885), erkannt zu haben, daß der Gehalt der ungenügend gereinigten Luft an Kohlendioxyd und Wasserdampf die Vergiftung des Bariumoxyds verursachte. Diese beiden Substanzen führen bekanntlich das Bariumoxyd in Bariumcarbonat bzw. Ätzbaryt über, die bei den in Frage kommenden Temperaturen beständig sind (vgl. D. R. P. 15298). BRIN reinigen die Luft durch Behandlung mit Natronlauge und Kalk, pressen sie durch senkrecht stehende Retorten, die das durch Erhitzen von Bariumnitrat gewonnene Bariumoxyd enthalten, wobei bei etwa $550-600^\circ$ die Superoxydbildung erfolgt (vgl. Bd. II, 178). Die Preßluft wird dann abgestellt, die Temperatur steigert sich durch das Fehlen der Preßluft auf 700° . Hierauf wird ein Vakuum von $\frac{1}{4}-\frac{1}{6}$ *Atm.* erzeugt, wobei die Sauerstoffabgabe erfolgte. Der ganze Prozeß der Aufnahme und Abgabe des Sauerstoffs spielte sich also in regelmäßigen Intervallen hintereinander innerhalb 10–15 Minuten ab. Aus 1 *kg* Bariumoxyd entstehen etwa 100 *l* Sauerstoff (vgl. Dingler 260, 35 [1886]). Die Retorten hielten aber den dauernden Temperaturwechsel nicht lange aus. ELKAN verbesserte das Verfahren und konstruierte eine vollkommen automatisch wirkende Anlage, bei der die Retortenrohre auf ungefähr gleichmäßige Temperatur (mittlere Rotglut) erhitzt und Sauerstoffaufnahme und -abgabe nur durch starke Druckdifferenz bewirkt wurden. Eine kombinierte Saug- und Druckpumpe preßte zunächst gereinigte Luft in die Reaktionsrohre, saugte dann die in den Leitungen noch vorhandene Luft heraus zur Ableitung ins Freie und saugte hierauf den 96–99%igen Sauerstoff aus den Reaktionsrohren nach dem Gasbehälter ab. Diese 3 verschiedenen Arbeitsvorgänge wurden durch eine uhrwerk-ähnliche Einrichtung automatisch reguliert. GERDES (Z. *kompr. Gase* 2, 5 [1898])

und O. N. WITT (Prometheus 1892, 726) geben eine genaue Beschreibung des Verfahrens, wie es in der SAUERSTOFF-FABRIK ELKAN von 1889–1917 ausgeführt wurde, bis es durch die neuere technische Methode der Luftverflüssigung und -zerlegung verdrängt wurde.

Sauerstoff aus flüssiger Luft.

Die hier folgenden Angaben sind eine Fortsetzung des Artikels Luft, flüssige, Bd. VII, S. 637–667, in welchem die Grundlagen der Luftverflüssigung und die Verfahren von LINDE (S. 647), CLAUDE (S. 657), PICTET (S. 658), HAMPSON (S. 652), HEYLANDT (S. 654 und 660), MEWES (S. 658), HILDEBRANDT (S. 656), TRIPPLER (S. 655) und die Nebenapparate der Luftverflüssigungsanlagen beschrieben sind.

Zu der in diesem Artikel S. 652 erwähnten „Gleichzeitigkeit“ der Erfindung von LINDE (D. R. P. 88824 [1895]) und HAMPSON (E. P. 10165 [1895]) muß übrigens hier berichtend nachgetragen werden (vgl. LINDE, Technik der tiefen Temperaturen, München 1913, S. 10), daß HAMPSON in seiner im Mai 1895 vorgelegten provisorischen Spezifikation, die später von ihm und anderen zu Prioritätsansprüchen gegenüber LINDE herangezogen worden ist, nur an die Abkühlung im Expansionszylinder gedacht hat, wie aus nachstehendem Wortlaut dieser Spezifikation hervorgeht: „The usual cycle of compression, cooling and expansion is modified by using all the gas after its expansion to reduce as nearly as possible to its own temperature the compressed gas which is on its way to be expanded.“ Unter dem „usual cycle of compression, cooling and expansion“ kann offenbar nur der damals allgemein bekannte, in den Kältemaschinen angewendete Arbeitsprozeß verstanden sein. Vom THOMSON-IOULE-Effekt ist in der provisorischen Spezifikation nicht die Rede; erst im April 1896 wird dieser in HAMPSONS endgültiger Patentbeschreibung erwähnt, und erst in diesem Zeitpunkt konstruiert HAMPSON den ersten auf dem THOMSON-IOULE-Effekt beruhenden Versuchapparat in BRINS OXYGEN WORKS in London.

Das Verfahren der Sauerstoffgewinnung durch Zerlegung flüssiger Luft wird in erster Linie dadurch ermöglicht, daß die Verdampfungstemperatur des flüssigen Sauerstoffs bei Atmosphärendruck (-183°) um 13° höher liegt als die des flüssigen Stickstoffs ($-195,8^{\circ}$). Der Gedanke, die Verschiedenheit der Siedetemperaturen von Sauerstoff und Stickstoff zu ihrer Trennung zu benutzen, scheint zuerst 1892 von PARKINSON in der Patentbeschreibung seines E. P. 4411 [1892] (vgl. KAUSCH, 5. Aufl., S. 152) ausgesprochen zu sein, blieb aber unbeachtet, weil damals noch kein technisches Luftverflüssigungsverfahren existierte. Erst LINDE, PICTET und CLAUDE haben technische Verfahren ausgearbeitet, die auf der Verschiedenheit der Siedetemperaturen beruhen.

LINDE hat das Verfahren der Rektifikation, wie es in der chemischen Industrie, z. B. bei der Trennung von Alkohol und Wasser, seit langem bekannt war, auf die flüssige Luft übertragen und im Juni 1902 das ihm durch D. R. P. 173 620 [1902] geschützte Verfahren der Rektifikation flüssiger Luft bei der Hauptversammlung des VEREINS DEUTSCHER INGENIEURE in Hannover bekanntgegeben.

PICTET hat die Zerlegung flüssiger Luft in seinen ersten Trennungsapparaten nach dem Verfahren der fraktionierten Destillation bewirkt, indem er einen Strom flüssiger Luft neben der auf 3–4 *Atm.* komprimierten, zu verflüssigenden Luft hinfließen läßt (D. R. P. 169 564 [1900] und 164 382 [1901]); in den späteren Trennungsapparaten hat er eine Trennungsmethode angewandt, die als eine Kombination der fraktionierten Verdampfung mit der LINDESchen Rektifikation anzusehen ist.

CLAUDE wandte einen vollständig neuen Gedanken für die Zerlegung der flüssigen Luft an: das Prinzip der fraktionierten Kondensation oder, wie er es nannte, Liquéfaction partielle avec retour en arrière. Dieses Prinzip besteht darin, daß die komprimierte Luft aufwärts in eine immer kälter werdende Temperaturzone geleitet wird, so daß sie sich schon während der Verflüssigung in eine herabfließende sauerstoffreiche Flüssigkeit und fast reines, aufwärts strömendes Stickstoffgas trennt. Die

ersten deutschen Zerlegungspatente von CLAUDE waren D. R. P. 173 276 und 177 519 (beide vom Jahre 1903) und 179 950 [1905].

LINDE hat seine Erfahrungen niedergelegt in der Schrift: Technik der tiefen Temperaturen, München 1913, und in den Abhandlungen: Sitz.-Ber. Bayr. Akad. 1899, Heft 1; Z. D. I. 1902, 1173; V. B. G. Heft 1, 1911; vgl. auch Z. f. Sauerstoff u. Stickstoff 1909, 135 und 213. CLAUDE veröffentlichte das Buch: Air liquide, oxygène, azote, Paris 1909, das von L. KOLBE übersetzt und durch Hinzufügung von vielen Kapiteln erweitert wurde (Leipzig 1920).

Von diesen drei Prinzipien: fraktionierte Verdampfung, Rektifikation und partielle Verflüssigung, ist in den späteren Arbeiten anderer Erfinder hauptsächlich das LINDESche Prinzip der Rektifikation weiter verfolgt und nach Ablauf des grundlegenden Patentes D. R. P. 173 620 benutzt worden. Alle auf Luftzerlegung bezüglichen Patente sind in der Klasse 17 g Gruppe 2 und teilweise auch 17 g 1 enthalten. Die wichtigsten daraus sind folgende D. R. P.:

LINDE 173 620, 180 014, 203 814, 302 674, 316 343, 319 992. Andere Patente betreffen Stickstoff, Argon und Wasserstoff. — PICTET 164 382, 169 564, 200 053, 272 675, 324 083. — CLAUDE 173 276, 177 519, 179 950, 202 778, 235 422, 237 438, 321 241, 329 542. — Griesheim 240 876. — HEYLANDT 270 383, 275 122. — LACHMANN 167 931, 332 548. — MESSER 300 041. — MEWES 290 809, 315 511, 317 889. — HILDEBRANDT 183 410, 197 071, 228 487. — INDUSTRIEGAS 312 639. —

JÄNICKE 220 270, 246 341. — BARSCHALL 259 877, 282 665. — METALL-GLÜHLAMPENFABRIK FILIPPO, Schonenberg in Eindhoven 322 138.

KOLBE gibt eine chronologische Zusammenstellung aller deutschen einschlägigen Patente mit Datum und Inhaltsangabe und ein umfassendes Literaturverzeichnis von über 600 Abhandlungen bzw. Büchern. In KAUSCH, 5. Aufl., sind die deutschen und die zugehörigen Auslandspatente angeführt. Zurzeit werden in Deutschland Anlagen zur Sauerstoffgewinnung und flüssiger Luft ausgeführt von: GES. FÜR LINDES EISMASCHINEN, München, Griesheim (CLAUDE-Patente), HEYLANDT GES. FÜR APPARATEBAU, Berlin-Mariendorf, und MESSER & Co., Frankfurt a. M. Vgl. auch S. 22, 23).

In der Abb. 1 wird in einem Schema einer Sauerstofferzeugungsanlage der Gang des Verfahrens, wie er bei den verschiedenen Methoden angewandt wird, veranschaulicht. In einem Turm A wird Luft mit Kalilauge zur Entfernung des Kohlendioxyds gewaschen. Die Kalilauge selbst wird hierbei durch die kleine Pumpe K

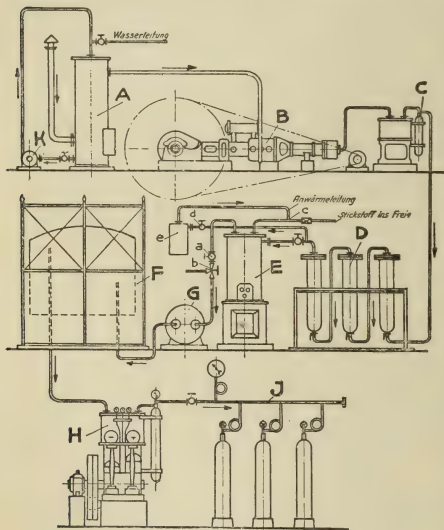


Abb. 1. Schema einer Sauerstofferzeugungsanlage.

dauernd im Kreislauf oben auf den Turm gegeben und rieselt durch die Füllung des Turmes (meist Koks- oder Tonstücke) herunter und der angesaugten Luft entgegen („Niederdruckreinigung“). Bei den von der Firma MESSER hergestellten Sauerstoffanlagen sind 2 hintereinander geschaltete Kohlensäureabscheider aufgestellt, um eine bessere Ausnutzung der Lauge zu erreichen. Statt der Niederdruckreinigung vor Eintritt in den Kompressor kann der Kohlensäureabscheider auch als „Druckreinigung“ hinter die erste oder besser noch zweite Kompressionsstufe (10 bis 12 *Atm.*) eingeschaltet werden. Diese zuerst von LINDE angewandte Art Reinigung hat den Vorteil schnellerer und gründlicherer Abscheidung des Kohlendioxyds und kleinerer Dimensionen des Reinigers; außerdem wird die in der ersten und zweiten Kompressionsstufe etwa eingesaugte Luft noch durch die Hauptreinigung geschickt.

Die nach dieser Reinigung fast kohlendioxydfreie Luft wird in dem Kompressor *B* während der Anfahrzeit auf einen Druck von ungefähr 200 *Atm.* komprimiert, der sich im Betrieb je nach der Größe der Anlage auf 45–80 *Atm.* erniedrigt. Bei größeren Anlagen wird die zu komprimierende Luftmenge für die Hochdruckkompressoren (H. D. K.) zu groß, bzw. die Aufstellung mehrerer H. D. K. zu unwirtschaftlich, da für das gewünschte Volumen reinen Sauerstoffs das 5–7,5fache Volumen Luft komprimiert und durch den Trennapparat geschickt werden muß. Deshalb wird bei größeren Anlagen nicht die ganze Luftmenge auf H. D., sondern nur ein Teil auf H. D. und der Rest auf Niederdruck (N. D.) komprimiert. LINDE nimmt diese Teilung in H. D.- und N. D.-Luft bei Anlagen von über 50 *cbm* Sauerstoff stündlicher Leistung (vgl. Tabelle S. 18), HEYLANDT bei einer stündlichen Leistung von über 60 *cbm* vor. MESSER baut nur Anlagen bis zu 60 *cbm* stündlicher Leistung, ohne eine Teilung in H. D.- und N. D.-Luft. Bei den CLAUDE-Anlagen wird die Luft geteilt in 40–60 *Atm.* H. D.- und 4–5 *Atm.* N. D.-Luft. Durch die Kompression mit nachfolgender Kühlung wird der größte Teil des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes abgeschieden, dieses Kondenswasser wird in dem nachfolgenden Öl- und Wasserabscheider *C* größtenteils zurückgehalten und im Betrieb mehrmals täglich daraus abgelassen. Der Rest des Wassergehalts wird in der Trockenbatterie *D*, die aus mehreren hintereinander geschalteten Hochdruckstahlflaschen besteht, mit Chlorcalcium entfernt. Statt Chlorcalcium kann hierzu auch festes Ätzkali in Stücken verwendet werden, weil das Ätzkali sowohl Kohlendioxyd als auch Wasser absorbiert. Die letzte der Trockenflaschen ist aber mit Chlorcalcium zu füllen.

Bei den Anlagen von HEYLANDT ist für die Erzeugung von flüssigem Sauerstoff noch eine Expansionsmaschine aufgestellt, die Bd. VII, S. 654 beschrieben ist und zur Verkürzung der Anfahrzeit und Erhöhung der Leistung dient.

Vor Eintritt der komprimierten, kohlendioxyd- und wasserdampf freien Luft sind bei den mittleren und großen Anlagen von LINDE Ammoniakältemaschinen eingeschaltet, die einen 2fachen Zweck haben: Zunächst wird durch Abkühlung der Luft auf ungefähr -30° die Kälteleistung des Drosselventils erhöht, und außerdem wird in dem Vorkühler der in der Luft enthaltene Wasserdampf als Wasser und Eis niedergeschlagen und dadurch zum größten Teil abgeschieden. MESSER hat eine besondere Vorkühlung dadurch geschaffen, daß er nach *D. R. P.* 300041 die trockenen, aus dem Trennapparat kommenden Gase durch Wasser perlen läßt. Infolge der Aufnahme von Wasserdampf in die vollkommen trockenen Stickstoffabgase bzw. durch die dabei hervorgerufene Verdampfung des Wassers soll in dem Vorkühler eine entsprechende Abkühlung erzeugt werden, die sich auf die komprimierte Luft überträgt.

Die getrocknete Luft gelangt sodann in den Trennapparat *E*; dieser ist mit dem Gegenstromapparat bei den einzelnen Systemen genauer beschrieben; über Isolation und die Deckung der Kälteverluste in den Trennapparaten s. Bd. VII, 664.

Aus dem Trennapparat wird der Sauerstoff entweder flüssig zu irgendwelchen Verbrauchszwecken abgelassen, oder aber er geht durch die Gasuhr *G* zu dem Gasbehälter *F* und aus diesem zu der Abfüllstation. Ein mit Wasser (ev. mit Glycerinzusatz) geschmierter Sauerstoffkompressor *H* komprimiert den Sauerstoff auf 150 *Atm.* und drückt ihn in die Verteilungsleitung *J*, an der die Anschlußstutzen für die Flaschen und ein Manometer angebracht sind. Die Stahlflaschen werden in der Regel auf 155–165 *Atm.* gefüllt, weil die Kompressionswärme beim Einströmen des Sauerstoffs in die Flaschen das Gasvolumen etwas vergrößert. Nachdem sich der komprimierte Sauerstoff auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt hat, beträgt der Druck in den Flaschen wieder normal 150 *Atm.*

Wenn „auf flüssigen Sauerstoff gefahren“ wird, d. h. wenn nur wenig gasförmiger und viel flüssiger Sauerstoff erzeugt werden soll, so muß entsprechend den Kälteverlusten, die mit dem Abzapfen des flüssigen Sauerstoffs verbunden sind, auch der Betriebsdruck entsprechend erhöht werden. Die Produktion von flüssigem Sauerstoff bedingt also einen höheren Kraftverbrauch als die Produktion von Sauerstoffgas.

Alle Anlagen zur Erzeugung von Sauerstoff aus flüssiger Luft müssen, um wirtschaftlich zu sein, auf einen Dauerbetrieb von einer bis mehreren Wochen eingerichtet sein. Im Laufe dieser Betriebsperiode sammeln sich, da die Reinigung der Luft von Wasserdampf und Kohlendioxyd niemals ganz vollständig sein kann, in dem Trennapparat Eis und festes Kohlendioxyd an, das allmählich die Rohre und Ventile zusetzt. Deshalb muß der Apparat in regelmäßigen Zwischenräumen von z. B. 6–13 Tagen stillgelegt und aufgetaut werden. Um dieses Auftauen, das ohne Hilfsmittel je nach der Größe des Apparats mehrere Tage dauern würde, abzukürzen, ist eine Auftauleitung in dem Trennapparat angebracht, die in Abb. 1 mit *a b c d e* bezeichnet ist. Hierzu wird Luft von 10–50 *Atm.* Druck aus der Trockenflasche *D* nach dem Ventil *d* in der Anwärmevorrichtung *e* (Rohrspirale in heißem Wasser) auf 50–80° angewärmt, bei *c* in das Stickstoffablaßrohr eingeführt und in umgekehrter Richtung durch den Trennapparat geleitet; bei *b* tritt sie dann wieder aus.

Bei dem HEYLANDTSchen Trennapparat ist die Auftauleitung so angelegt, daß der warme Luftstrom an 2 Stellen in den Trennapparat eingeleitet werden kann. Dadurch wird die Zeit für das Auftauen des Apparats verkürzt. Um einen ununterbrochenen Betrieb sicherzustellen, muß bei allen Systemen eine zweite Trennungsanlage und Maschinenreserve aufgestellt werden.

Beschreibung der einzelnen Trennanlagen.

LINDE. Über die Verflüssigungsanlagen von LINDE vgl. Bd. VII, 647–652. Die Sauerstoffgewinnung nach dem LINDE-Verfahren basiert, wie schon erwähnt, auf der Verschiedenheit der Siedepunkte von Sauerstoff und Stickstoff. Aus der LINDESchen Kurve über die Verdampfung flüssiger Luft (Bd. VII, 640), die später von BALY bestätigt und auch auf sauerstoffärmere Flüssigkeitsgemische bis herunter zu 100% igem Stickstoff vervollständigt ist (Buch von KOLBE, S. 375), geht ohne weiteres hervor, daß man durch Verdampfung flüssiger Luft von 21% Sauerstoff bei ungefähr 1 *Atm.* Druck niemals reines Stickstoffgas und auch reines Sauerstoffgas nur in so geringen Mengen gewinnen kann, daß ein solches Verfahren der fraktionierten

Verdampfung unwirtschaftlich werden würde. Nachstehende Tabelle zeigt, wieviel Prozent der ursprünglichen Flüssigkeitsmenge übrig bliebe, wenn man, von einer Flüssigkeit von 40 % Sauerstoff ausgehend, allein durch Eindampfen einen höheren Sauerstoffgehalt erreichen wollte.

Sauerstoffgehalt	40	60	70	80	90	97 %
Verbleibende Menge Flüssigkeit .	100	48	31	19	8,3	4,1 %

Um 90 % igen (95 % igen) Sauerstoff zu erhalten, müßte also die flüssige Luft auf $\frac{1}{12}$ ($\frac{1}{25}$) ihres ursprünglichen Volumens eingedampft werden. Um die erforderliche Reinheit des Sauerstoffs, wie er jetzt von der Industrie verlangt wird (95–98 %), zu erreichen, müßte also die Eindampfung der flüssigen Luft so weit getrieben werden, daß nur noch ein sehr geringer Bruchteil des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs rein zurückbleibt. Eine praktisch vollkommene Zerlegung der Luft in reines Sauerstoffgas und 93 % ige Stickstoffabgase erreicht LINDE nach seinem Verfahren der Rektifikation (*D. R. P.* 173620). Das Prinzip der Rektifikation besteht darin, daß in einer langen senkrechten Trennungskolonnen (*G* in Abb. 2) herabrieselnde flüssige Luft von ungefähr -191° (oder bei dem späteren Zweisäulenapparat von LINDE, Abb. 3, flüssiger Stickstoff von -196°) in innige Berührung gebracht wird mit aufsteigenden Sauerstoffdämpfen von -183° , wobei letztere in der Säule ein Temperaturgefälle von 13° von unten nach oben durchlaufen. Die Dämpfe kühlen sich hierbei ab; der Sauerstoff verflüssigt sich und fließt nach dem unteren Gefäß *V* zurück. Die herabrieselnde stickstoffreiche Flüssigkeit gibt die für die Kondensation der Sauerstoffdämpfe nötige Kälte ab und trennt sich dadurch in nach unten fließende sauerstoffreiche Flüssigkeit und nach oben entweichendes stickstoffreiches Gas.

Abb. 2 zeigt den Trennungsapparat von LINDE, einen Einsäulenapparat, wie er für kleinere Leistungen bis 40 cbm pro Stunde gebaut wird. An diesem Einsäulenapparat läßt sich der Vorgang der Rektifikation leicht verfolgen: Die komprimierte reine Luft gelangt in den unteren schalenförmigen Teil der beiden Verdampfungsgefäße *V* und *V'*. In den nach unten offenen, nach oben geschlossenen und in das Gefäß *V* bzw. *V'* hineinreichenden Rohren kondensiert sich die komprimierte Luft, weil ihr Siedepunkt infolge ihres hohen Druckes höher liegt als die Temperatur des in dem Gefäß unter Atmosphärendruck siedenden flüssigen Sauerstoffs. Die kondensierte Luft wird durch die beiden am Boden der beiden Schalen abgehenden Rohre nach oben gedrückt, dort entspannt und oben auf die Kolonne aufgegeben. Die Kolonne ist mit einem Füllmaterial gefüllt (früher Glasperlen, jetzt eine große Anzahl durchlochter Böden oder Siebplatten), um den herabrieselnden Strom flüssiger Luft möglichst zu verteilen. Gleichzeitig mit der Kondensation der komprimierten Luft muß eine äquivalente Menge des in *V* und *V'* befindlichen flüssigen Sauerstoffs in Dampfform übergehen. Die Dämpfe aus *V* strömen der Flüssigkeit entgegen in die Kolonne und geben Sauerstoff an die Flüssigkeit ab, während eine entsprechende Menge Stickstoff aus der Flüssigkeit in den nach oben ziehenden Gasstrom übergeht, der mit etwa 92–93 % Stickstoff und 7–8 % Sauerstoff in den Gegenstromapparat gelangt. Mehr als 93 % Stickstoff kann theoretisch nicht erreicht

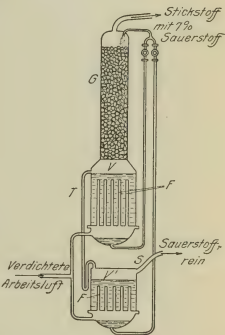


Abb. 2. Rektifikationsapparat nach LINDE mit Perlsäule (1902).

der Säule fast vollständig von Sauerstoff befreit, so daß oben bei *l* Stickstoff von über 99,5 % Reinheit und aus dem Verdampfungsgefäß *d* der oberen Säule Sauerstoff von 85–90 % Reinheit bei *k* gewonnen wird. Andererseits läßt sich, wenn die Gewinnung von Sauerstoff den Hauptzweck der Zerlegung bildet, durch Höherlegen der Einlaufstelle Sauerstoff von 99,5–99,8 % und Stickstoff von etwa 96–97 % gewinnen. Die mittleren Sauerstoffanlagen von etwa 40 *cbm* an und die größeren sind als Zweisäulenapparate ausgeführt. Über die LINDESchen Anlagen zur gleichzeitigen Gewinnung von reinem Sauerstoff und reinem Stickstoff und über die weiteren Trennapparate zur Gewinnung von Edelgasen s. Stickstoff.

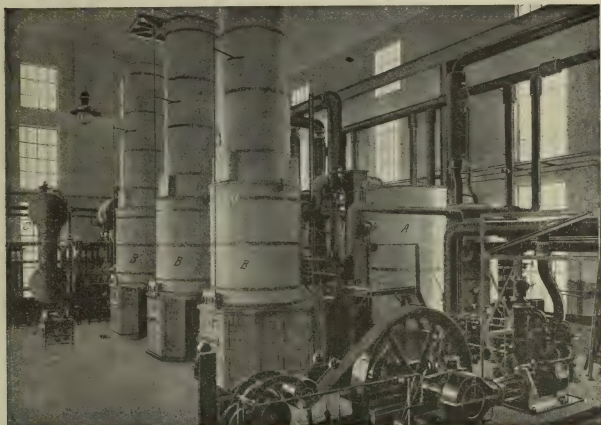


Abb. 4. LINDE-Anlage von 3 Einheiten zur Gewinnung von je 300 *cbm* Sauerstoff stündlich der GESELLSCHAFT FÜR LINDES EISMASCHINEN A.-G., Hölriegelsgreuth bei München.

Außer der Rektifikationskolonne mit den Verdampfungsgefäßen gehört zum LINDE-Apparat — wie bei allen anderen Systemen auch — der Gegenstromapparat in welchem die austretenden kalten Gase ihre Kälte an die eintretende komprimierte Luft abgeben. Der LINDE-Gegenstromapparat liegt konzentrisch um den Trennapparat herum; die Temperaturen nehmen von einer Windung zur nächsten von innen nach außen gleichmäßig zu, so daß die äußeren Windungen fast schon die Temperatur der äußeren Umgebung erreichen. Die Rohrwindungen sollen also gewissermaßen einen Selbstschutz gegen die von außen eindringende Wärme darstellen. Zur Isolierung ist dann noch eine Schicht Wolle um den Gegenstromapparat herumgelegt. Wolle als Isoliermaterial hat einerseits den Vorteil der sehr schlechten Wärmeleitung, andererseits ist für Sauerstoffapparate ein unverbrennlicher Isolierstoff aus dem in Bd. VII, 664 genannten Grunde vorzuziehen. Abb. 4 stellt eine von LINDE ausgeführte große Anlage von 3 Einheiten zur Gewinnung von je 300 *cbm* Sauerstoff stündlicher Leistung dar, die für die direkte Salpetersäureerzeugung im elektrischen Flambbogen betrieben wird (Bd. IX, 656).

Rechts steht der Vorkühler *A*, eine Ammoniakkältemaschine, mit dem Ammoniakkompressor und sonstigem Maschinenzubehör. *B B B* sind die 3 Trennapparate, mit denen zusammen 900 *cbm* Sauerstoff pro Stunde gewonnen werden können. *C* ist einer der 4 zu der Gesamtanlage gehörenden „Druckreiniger“, die, hinter die zweite Kompressorstufe (etwa 12 *Atm.*) eingeschaltet, zur Absorption des Kohlendioxys unter Druck dienen. In dem Buch von KOLBE sind in Tafel I und II diese 4 Druckreiniger und die großen Luftkompressoren abgebildet.

Die Größe der Anlagen der GESELLSCHAFT FÜR LINDE EISMASCHINEN A.-G., München, ihre Leistungen im Beharrungszustand u. s. w. sind in nachstehender Tabelle (nach Mitteilung der Firma) zusammengestellt.

Sauerstoffanlagen.

Größe der Anlage	<i>H</i> ₂	<i>H</i> ₃	<i>H</i> ₄	<i>H</i> ₅	<i>H</i> ₆	<i>H</i> ₇	<i>H</i> ₈	<i>N</i> ₈	<i>N</i> ₁₀	<i>N</i> ₁₂	<i>N</i> ₁₃	<i>N</i> ₁₅	<i>N</i> ₁₆
Leistung <i>cbm</i> <i>O</i> ₂ pro Stunde . .	5	10	15	20	30	40	50	50	100	200	300	500	1000
Arbeitsbedarf <i>PS</i> eff.	20	30	35	40	60	74	85	65	115	210	300	500	950
Arbeitsbedarf <i>PS</i> eff. für 1 <i>cbm</i> <i>O</i> ₂	4	3	2,3	2,2	2,0	1,85	1,7	1,3	1,15	1,05	1,0	1,0	0,95
Kühlwasserverbrauch <i>cbm</i> stündl.	1,0	1,6	2,0	2,4	3,0	3,5	4,0	4	7	13	17	29	54
Ungefährtes Gewicht der vollständigen Anlage in <i>t.</i>	7	11	14	16	19	22	24	26	40	64	85	115	180
Ausführungsart	A. Hochdruckluft allein							B. Hoch- u. Niederdruckluft					

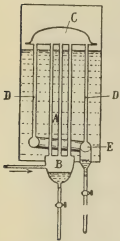


Abb. 5. Partielle Verflüssigung nach CLAUDE.

Leistung, Energiebedarf und Kühlwasserverbrauch der normalen Verflüssigungsanlagen für flüssigen Sauerstoff von 85% sind in der Tabelle Bd. VII, 651, angegeben. Im Jahre 1903 wurde die erste Sauerstoffanlage mit 10 *cbm* stündlicher Leistung in Hölriegelsgreuth aufgestellt. Über die fortschreitende Sauerstoffproduktion aus LINDE-Anlagen vergleiche die tabellarische Zusammenstellung in: Technik der tiefen Temperaturen, S. 35. Bei 6000 Betriebsstunden pro Jahr betrug die Jahresproduktion aus allen im In- und Ausland aufgestellten LINDE-Anlagen im Jahre 1903 aus zwei 10-*cbm*-Anlagen 120 000 *cbm*, im Jahre 1909 schon 3 000 000 *cbm*; bis zum Jahre 1912 waren zusammen 81 Anlagen, bis Juli 1914 114 Anlagen mit zusammen 19 000 000 *cbm* geliefert bzw. in Ausführung begriffen und bis zum Oktober 1918 209 Anlagen, deren Leistung zusammen 72,5 Mill. *cbm* betragen würde, wenn sämtliche bis dahin gelieferten Anlagen noch im Betriebe stehen und jährlich 6000 Stunden arbeiten würden. Die von der LINDE-Gesellschaft bis Oktober 1919 innerhalb Deutschlands aufgestellten Sauerstoffanlagen ergeben zusammen eine Stundenleistung von 90 000 *cbm*, was bei 6000 Betriebsstunden im Jahre 54 Mill. *cbm* jährlich ausmachen würde.

CLAUDE. Der von CLAUDE in die Technik der Luftzerlegung zuerst eingeführte neue Gedanke der Liquéfaction partielle avec retour en arrière ist schon in seinen ersten Zerlegungspatenten *D. R. P.* 173 276 und 177 519, beide vom 5. Februar 1903, *F. P.* 328 245, *Schw. P.* 297 24, *A. P.* 950 436 deutlich erkennbar, wenn er auch erst 1905 in dem *D. R. P.* 179 950, *Schw. P.* 363 41, *F. P.* 352 856, *E. P.* 264 30 [1905], *A. P.* 881 176 niedergelegt ist.

In Abb. 5 ist die Zeichnung des *D. R. P.* 179 950 wiedergegeben. Die auf 4–5 *Atm.* komprimierte Luft gelangt nach Reinigung und Kohlendioxidsabscheidung in das Gefäß *B* und von da von unten nach oben in ein Rohrbündel *A*, das von flüssigem, bei atmosphärischem Druck siedendem Sauerstoff umgeben ist. Bei 5 *Atm.* Druck und –183° wird ein Teil der Luft verflüssigt, u. zw. verflüssigt sich naturgemäß mehr Sauerstoff als Stickstoff. In diesem aufsteigenden Rohrbündel findet die partielle Verflüssigung statt. Die flüssigen Kondensationsprodukte fließen in den Röhren herunter der aufsteigenden komprimierten Luft entgegen; bei genügender Länge der Rohrbündel (sie sind mehrere *m* lang) wird durch das herunterfließende Kondensat ein allmählich größer werdender Prozentsatz Sauerstoff und ein immer kleiner werdender Prozentsatz Stickstoff herausgezogen und kondensiert, bis sich unten im Gefäß eine Flüssigkeit ansammelt, die mit der bei *B* eintretenden komprimierten Luft im Gleichgewichtszustand steht, also nach der Kurve von LINDE und BALY etwa 47% Sauerstoff enthält.

Die partielle Verflüssigung wird noch dadurch unterstützt, daß in dem hohen Sauerstoffgefäß die Temperatur von unten nach oben abnimmt. Der aufsteigenden

komprimierten Luft wird auf diese Weise fast der gesamte Sauerstoff entzogen, so daß in die obere Kappe *C* fast reines Stickstoffgas gelangt. Dieses verflüssigt sich auf seinem weiteren abwärts gerichteten Wege durch die ringförmig angeordneten Rohrbündel *D*. Der fast reine flüssige Stickstoff sammelt sich in dem Ringraum *E*. Die komprimierte Luft ist auf diese Weise in eine sauerstoffreiche Flüssigkeit und flüssigen Stickstoff getrennt. Diese beiden Flüssigkeiten werden der Trennungskolonnen an verschiedenen Stellen zugeführt.

Die Abb. 6 zeigt den ganzen Trennapparat: am unteren Teil der Abbildung wieder der Apparat zur partiellen Verflüssigung, Lufteintritt in *A*, Aufsteigen im Röhrensystem *F*, Absteigen des fast reinen Stickstoffs in *F'*, in *A* die kondensierte Flüssigkeit mit 47% Sauerstoff, in *C* flüssiger Stickstoff. Die Flüssigkeit aus *A* wird nach Entspannung am Ventil *R* von 5 auf 1 *Atm.* bei *X* in den mittleren Teil der Rektifikationssäule, der flüssige Stickstoff nach Entspannung an *R'* bei *E* auf den Kopf der Säule gedrückt. Die ganze Trennungssäule wird durch die Einführung des 47% igen Sauerstoffs bei *X* gewissermaßen in 2 übereinanderstehende Säulen geteilt: der bekannte Vorgang der Trennung in flüssigen, reinen, nach unten fließenden Sauerstoff und in aufsteigendes Stickstoffgas vor sich. Im oberen Rektifikationsbereich von *X* aufwärts bis *F* wird dem aufsteigenden unreinen Stickstoffgas noch fast aller Sauerstoff entzogen, so daß oben fast reiner Stickstoff bei *T'* entweicht. Der aus beiden Rektifikationssäulen herabfließende Sauerstoff wird durch die partielle Verflüssigung verdampft, und bei *T* wird das reine Sauerstoffgas entnommen. Die Trennungskolonnen selbst enthält eine große Anzahl von Zwischenböden, die mit Überlauf und Kappe versehen sind. Die Flüssigkeit steht auf jedem einzelnen Boden bis zum Rande der Überlaufrohre. Die aufsteigenden Sauerstoffdämpfe streichen durch die Überlaufrohre und unter den Kappen hindurch und kommen auf diese Weise ebenfalls in sehr innige Berührung mit der Flüssigkeit.

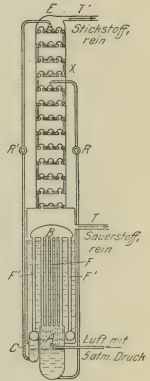


Abb. 6.
Trennapparat
nach CLAUDE.

Zur Ingangsetzung der CLAUDESchen Trennungskolonnen und zur Deckung der Kälteverluste wurde flüssige Luft aus einer besonderen Luftverflüssigungsmaschine geliefert. Die späteren Verbesserungen des Apparats zur partiellen Verflüssigung und der Trennungskolonnen, mit denen es möglich ist, außer Sauerstoff reinen Stickstoff und Edelgase zu gewinnen, werden deshalb in dem Artikel „Stickstoff“ beschrieben.

Die Leistungsfähigkeit der in Deutschland aufgestellten Sauerstoffanlagen nach System CLAUDE beträgt zusammen ungefähr 900 *cbm* stündlich, was bei 6000 Betriebsstunden im Jahre 5,4 Mill. *cbm* Sauerstoff ergeben würde.

Zu der in Bd. VII, 657 beschriebenen Luftverflüssigungsmethode von CLAUDE ist noch folgendes nachzutragen: CLAUDE komprimiert die Luft auf 40–50 *Atm.*, läßt sie einen Gegenstromapparat durchlaufen und teilt sie dann in 2 Teile. Der eine Teil wird einem Expansionszylinder zugeführt und in diesem unter Leistung äußerer Arbeit auf 4–5 *Atm.* entspannt. Diese auf Niederdruck entspannte Luft wird dem andern Teil der auf 50 *Atm.* komprimierten Luft entgegengeführt, die sich dadurch verflüssigt. Durch Anwendung 2stufiger Expansion kann der Wirkungsgrad noch erhöht werden. Nach den Angaben von CLAUDE werden nach seinem Verfahren zur Erzeugung von 1 l flüssiger Luft 0,9 *PS*-Stunden gebraucht.

HEYLANDT. Über die Luftverflüssigungsanlagen und die Expansionsmaschinen nach dem HEYLANDT'schen System s. Bd. VII, S. 660–663. Die Sauerstoffapparate von HEYLANDT bestehen, wie bei allen anderen System, aus den 3 Hauptteilen: Gegenstromapparat, Trennungskolonnen und Verdampfer mit Heizschlange.

Die Konstruktion des Gegenstromapparats ist eine von allen anderen Systemen vollkommen abweichende. Er liegt nicht wie bei LINDE konzentrisch um die Trennungskolonne herum, sondern ist oben auf die Trennungssäule aufgesetzt, so daß die am oberen Ende der Kolonne herrschende kälteste Temperatur sich unmittelbar ohne

irgendwelche Rohrleitungen dem Gegenstromapparat mitteilen kann. Der „Austauscher“ hat die Form eines nach oben offenen doppelwandigen Trichters, in dessen Innerem die Rohre für die eintretende Hochdruckluft und für den austretenden Sauerstoff liegen und von dem kalten, nach oben strömenden Stickstoff umspült werden. Durch die konische Bauart wächst die Isolierschicht mit zunehmender Kälte, und es tritt eine wesentliche Ersparnis an Isolierstoff ein: Im unteren Teil des Austauschers erfordert die tiefe Temperatur eine sehr dicke Isolierschicht, während am oberen Ende des Austauschers wegen der nur geringen Temperaturdifferenz nach außen eine dünne Isolierschicht genügt. Bei zylindrischer Ausführung des Austauschers würde also oben unnötig viel Isoliermaterial verbraucht werden. Der oben entstehende offene Trichterraum verbraucht dagegen nur wenig Isoliermaterial. Der Austauscher beansprucht sehr wenig Raum und verhältnismäßig wenig Kupfermaterial. Der Wärmeaustausch ist fast vollkommen, da die Temperaturdifferenz der eintretenden und austretenden Gase nur wenige Grade beträgt. Die Trennungskolonne wurde früher und wird in einzelnen Apparaten auch jetzt noch ähnlich dem bekannten PICTETSchen Platten- oder Schalensystem gebaut. Die

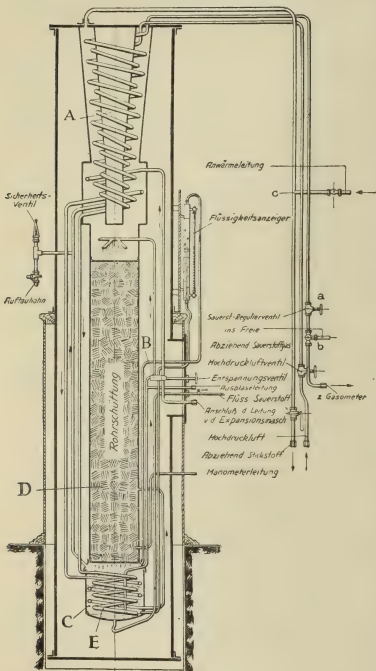


Abb. 7. Schema eines Sauerstoffapparates der HEYLANDT-GES. FÜR APPARATEBAU M B. H., Berlin-Mariendorf.

meisten Apparate sind aber in der aus Abb. 7 ersichtlichen Art mit einer Rohrschüttung angefüllt, in der die Rektifikation der flüssigen Luft im wesentlichen nach dem LINDE-Prinzip durchgeführt wird. Der Verdampfer hat gegenüber den anderen Systemen keine bemerkenswerten Änderungen. Er wird nicht wie bei LINDE in zwei Verdampfer unterteilt, sondern es genügt ein Verdampfer auch für große Apparate.

Die gereinigte, während der Anfahrzeit auf 200 *Atm.*, im Betrieb auf 45–80 *Atm.* komprimierte Hochdruckluft, bzw. bei Anlagen mit einer Expansionsmaschine nur

der eine Teil der Hochdruckluft, wird durch den Gegenstromapparat *A* und dann durch die im Verdampfer *C* liegende Heizspirale *E* nach dem Drosselventil *B* geleitet. Die in der Heizspirale zum größten Teil verflüssigte Luft wird im Drosselventil auf gewöhnlichen Druck entspannt, so daß in der Trennungskolonne nur ein Überdruck von 0,1–0,3 *Atm.* herrscht. Für besondere Zwecke kann der Überdruck auch auf 3–5 *Atm.* gehalten werden. Das Entspannungsventil ist so konstruiert, daß beim Drehen desselben die angesetzten Krusten von Eis oder festem Kohlendioxyd abgeschabt werden; dadurch tritt ein Festfrieren des Ventiles seltener ein als bei konischen oder Nadelventilen. Die entspannte flüssige Luft wird auf das obere Ende der Kolonne *D* aufgegeben. Die von HEYLANDT gewählte Rohrschüttung (RASCHIG-Ringe, s. Bd. V, 592) hat eine sehr große Oberfläche; daher wird auch in verhältnismäßig kurzen Trennungskolonnen eine gute Rektifikation bewirkt. Durch das Rohr *G* wird der verdampfte Sauerstoff aus *C* zur Abgabe seiner Kälte durch *A* geleitet und von da zum Regulierventil *a*. Solange der produzierte Sauerstoff noch nicht die gewünschte Reinheit besitzt, läßt man ihn durch den Dreiweghahn *B* ins Freie austreten.

Die Vorteile der Expansionsmaschine für eine Luftverflüssigungsanlage kommen auch bei einer Sauerstoffanlage zur Geltung. Zunächst wird die Anfahrzeit wesentlich verkürzt, so daß auch ein Betrieb mit täglich 16stündiger Arbeitszeit und 8stündiger Betriebspause noch wirtschaftlich arbeiten kann. Außerdem kann in den mit einer Expansionsmaschine versehenen Anlagen jederzeit flüssiger Sauerstoff in großen Mengen hergestellt werden. Deshalb werden in die HEYLANDT-Sauerstoffanlagen in der Regel auch die Rohrleitungen für die Expansionsmaschine und für die Entnahme flüssigen Sauerstoffs eingebaut. Die von der Expansionsmaschine kommende kalte Luft wird zuerst in den unteren Teil des Austauschers *A* und von da entweder noch durch eine im Verdampfer liegende Spirale (wie in Abb. 7) oder direkt in die Trennungskolonne geführt. In der Abbildung sind ferner noch angegeben: der Flüssigkeitsanzeiger, der das Niveau des flüssigen Sauerstoffs im Verdampfer *C* anzeigt, die Manometerleitung zur Erkennung des in der Trennungskolonne herrschenden Druckes und zum Auftauen des Apparats die Anwärmeleitung, der Auftauhahn und die Ausblaseleitung. Der ganze Trennapparat ist zylindrisch umschlossen mit einer Isolierschicht eines unverbrennlichen Isolationsstoffs (Schlackenwolle), um jede Explosionsmöglichkeit auszuschließen.

Die HEYLANDT'schen Sauerstoffanlagen werden von der HEYLANDT GESELLSCHAFT FÜR APPARATEBAU M. B. H., Berlin-Mariendorf, in den Größen von 5, 7,5, 15, 30, 40, 60, 100 und 200 *cbm* Stundenleistung geliefert.

Bis zum Juli 1921 sind 130 HEYLANDT-Anlagen nach dem In- und Ausland geliefert bzw. im Bau begriffen mit einer Stundenleistung von zusammen 4500 *cbm* Gas bzw. 1 flüssigen Sauerstoffs, was auf 6000 Betriebsstunden im Jahre 27 Mill. *cbm* Sauerstoff jährlich ausmachen würde. Die HEYLANDT'schen Sauerstoffanlagen sind beschrieben in dem Buch von KOLBE, S. 363, Tafel VI, und in dem Buch von PAPST, Flüssiger Sauerstoff, S. 74 und Tafel III.

Bei dem Transport des Sauerstoffs in Stahlflaschen besteht ein großes Mißverhältnis zwischen dem Gewicht des Gases und den Flaschen. Um 6 *cbm* = 8,4 *kg* Sauerstoff zu transportieren, ist eine Stahlflasche von 40 *l* Wasserinhalt und 80 *kg* Gewicht nötig. Hierzu kommen die Kosten für den Rücktransport der leeren Flaschen. Um den Transport großer Mengen Sauerstoff rentabler zu gestalten und um den Stahlflaschenpark der Sauerstofffabrik möglichst zu verringern (1 Stahlflasche kostete 1914 ca. 50 M., jetzt ca. 700 M.), hat HEYLANDT ein Verfahren ausgearbeitet, nach welchem die Industrie ohne Stahlflaschen mit großen Mengen von Sauerstoffgas als Druckgas von mehreren Atmosphären Betriebsdruck versorgt wird. Der im Trennapparat gewonnene flüssige Sauerstoff wird nicht vergast, sondern flüssig in große Druckgefäße herübergedrückt, die auf einem Automobil (Abb. 8, s. S. 22) oder Eisenbahnwagen montiert sind und ein-n inneren Überdruck von 5–10 *Atm.* aushalten, und erst an der Verbrauchsstelle wird der Sauerstoff als Druckgas mit dem z. B. zum autogenen Schweißen und Schneiden notwendigen Druck von 2–8 *Atm.* aus dem Tank entnommen. Der auf der Abbildung wiedergegebene Tank faßt 2000 *l* flüssigen Sauerstoffs; größere bis 5 *cbm* sind hergestellt, ebenso kleinere tragbare von 50–200 *l* Inhalt für autogene Schweißarbeiten. Die Druckbehälter sind mit nuverbrennlicher Isoliermasse genügend gegen Wärmeaufnahme geschützt.

Die Verdampfungsverluste sind auch beim Transport sehr gering, weil der Druck erst nach einigen Stunden den Höchstdruck des Sicherheitsventils überschreitet. Die Verdampfungskälte des flüssigen Sauerstoffs wird in der Isoliermasse zurückgehalten und aufgespeichert, so daß bei nachheriger Betriebsruhe die Verdampfung entsprechend geringer wird. Die Verluste beim ruhigen Stehen betragen wenige Prozent des Inhalts pro Tag, und der HEYLANDT'sche Tankwagen erreicht damit den Nutzeffekt der großen Metallvakuumgefäße.

MESSER. Der Trennungsapparat von MESSER arbeitet nach dem LINDESchen Rektifikationsprinzip. Die Trennungskolonnen ist mit 80—100 gelochten Tellern aus dünnem Messingblech, die nur 4 mm Abstand besitzen, gefüllt. Die Teller sind so angeordnet, daß die aufsteigenden Dämpfe gezwungen werden, die herabtropfende Flüssigkeit abwechselnd von der Mitte der Teller nach dem äußeren Rand und umgekehrt zu durchstreichen. Die flüssige Luft strömt vom Entspannungsventil auf den obersten Teller, wobei eine über das Entspannungsventil gesetzte Kappe ein Mitreißen von Flüssigkeit mit den nach oben ziehenden Stickstoffdämpfen verhindert. Die für den Trennungsvorgang notwendigen anderen Teile: Verdampfer, Heizschlange, Rohrleitung, Manometerrohre, Flüssigkeitsanzeigerrohre u. s. w., sind in der üblichen

Anordnung vorhanden. Der Gegenstromapparat ist, wie bei HEYLANDT, oben auf die Säule aufgesetzt, aber zylindrisch gehalten. Die Isolation des Apparats wird durch eine dicke Schicht einer Mischung von Kieselgur mit Glaswolle bewirkt. Eine solche Mischung bietet zwar infolge ihres lockeren Gefüges nicht so guten Wärmeschutz wie Schafwolle (LINDE) oder Schlackenwolle (HEYLANDT); sie ist aber unverbrennlich und verhältnismäßig leicht, so daß die



Abb. 8. Tankwagen für 2000 l flüssigen Sauerstoff der HEYLANDT-GES. FÜR APPARATEBAU, Berlin-Mariendorf.

nötige Isoliermasse trotz ihrer dicken Schicht kein höheres Gewicht besitzt. Die äußere Bekleidung des Apparats besteht nicht aus Holz, sondern aus geschweißtem Eisenblech.

Die Anlagen werden in der Größe von 7,5, 15, 30 und 60 cbm Gas stündlicher Leistung oder im Verhältnis von 5:4 verringerter stündlicher Leistung von 1 flüssigen Sauerstoffs geliefert. Nach Mitteilung der Firma soll die Anfahrzeit für alle Größen, wenn der Apparat warm ist, 75 Minuten, wenn er noch kalt ist, nur 30 Minuten und die Auftauzeit 2 Stunden betragen. Die Anlagen sind berechnet für 6tägigen Betrieb und eintägige Ruhepause. Der Kraftverbrauch soll für 1 cbm Sauerstoffgas 2 PS, für 1 l flüssigen Sauerstoff 3 PS betragen, wobei aus 100 cbm Luft von 200 Atm. Druck stündlich 10 l flüssigen reinen Sauerstoffs (99%) erhalten werden. Die Zahl aller von MESSER bisher gelieferten Anlagen beträgt 105 Anlagen für Sauerstoffgas mit einer Stundenleistung von zusammen 1800 cbm, die bei jährlich 6000 Betriebsstunden eine Gesamtproduktion von 10,8 Mill. cbm ergeben würden, und 42 Anlagen für flüssigen Sauerstoff mit einer Stundenleistung von zusammen 1400 l, die bei derselben Annahme 8,4 Mill. l ergeben würden.

PICTET. Die SAUERSTOFFINDUSTRIE-AKTIENGESellschaft („SIAG“), die Besitzerin der deutschen PICTET-Patente war, ist aufgelöst. Die ihr gehörenden PICTET'schen Sauerstoffanlagen sind auf die GESELLSCHAFT FÜR LINDE EISMASCHINEN übergegangen und die PICTET'schen Anlagen allmählich durch LINDE-Anlagen ersetzt, so daß in Deutschland Sauerstoff nach den PICTET-Patenten nicht mehr hergestellt wird.

Die „INDUSTRIE-GAS“, GESELLSCHAFT FÜR SAUERSTOFF- UND STICKSTOFFANLAGEN, die nach den HILDEBRANDT'schen Patenten arbeitete, ist in dem Patentrechtsstreit mit LINDE unterlegen und daher aufgelöst. Einige HILDEBRANDT-Anlagen sollen in Deutschland noch in Betrieb sein, bzw. einige der HILDEBRANDT'schen Patente noch angewendet werden.

Die „SAUERSTOFF-FABRIK BERLIN“ (ELKAN), die vor allgemeiner Einführung des Sauerstoff-erzeugungsverfahrens aus flüssiger Luft nach dem BRINSchen Bariumsuperoxyd-Verfahren arbeitete und dann HILDEBRANDT'sche Apparate zur Sauerstoffherzeugung benutzte, arbeitet jetzt nach einem noch nicht näher bekannt gewordenen Verfahren und erzeugt verhältnismäßig geringe Mengen Sauerstoff.

Die „OXHYDRIC“ (DEUTSCHE OXHYDRIC A. G. oder „DOAG“) ist von der GESELLSCHAFT FÜR LINDE EISMASCHINEN übernommen und erzeugt Sauerstoff in LINDE-Anlagen.

MEWES. Trotz der zahlreichen Patente von MEWES, die zum Teil neuartige Gedanken enthalten, sind bisher keine industriell gebrauchten MEWES-Anlagen aufgestellt. Die in Bd. VII, 658 erwähnte, gut arbeitende Versuchsanlage ist nicht mehr in Betrieb.

Über den Kraftverbrauch der Sauerstoff-Trennapparate im Beharrungszustand gibt LASCHIN (Z. Autogene Metallbearbeitung 1921, 69) folgende Zahlen an: Apparate, die nur Hochdruckluft verarbeiten, erfordern als Einsäulenapparate bis 30 *cbm* Stundenleistung mindestens 2,12 *PS* pro *cbm* Sauerstoffgas, als Zweisäulenapparate von 30 bis 50 *cbm* Stundenleistung 1,53 *PS*. Größere Apparate für H.D. und N.D.-Luft, für eine Stundenleistung von 50 *cbm* und darüber als Zweisäulenapparat ausgeführt, erfordern 1,1 *PS*. Über die näheren Einzelheiten s. LASCHIN.

Der Preis für Sauerstoff, komprimiert in Stahlflaschen, betrug im November 1920 nach Angabe von LINDE (Z. Autogene Metallbearbeitung 1920, 284) in Deutschland 4,60 M.; Frankreich 3 Fr.; Schweiz 1,70 Fr.; Italien 3 Lire; Dänemark 2,5 K; Österreich 56 K; Vereinigte Staaten von Amerika 0,50 Dollar für 1 *cbm*.

Elektrolytischer Sauerstoff.

Historisches. Die ältesten Angaben über die elektrolytische Wasserzersetzung finden sich in einem Briefe von TROOSTWIJK und DEIMANN 1779 an METHERIE, dem sie mitteilen, daß sie Wasser durch den Funkenstrom in brennbare Luft und Lebensluft zerlegten. Die ersten ausführlicheren Angaben machte RITTER (Beiträge zur Kenntnis des Galvanismus I, 252 [1800]). Die technische Elektrolyse des Wassers wird seit den Achtzigerjahren des vorigen Jahrhunderts betrieben.

Elektrochemische Konstanten der Wasserzersetzung:

1 g Sauerstoff bei 0°, 760 mm = 699 *ccm*, 1 g Wasserstoff = 11,1636 l,

1 g Coulomb scheidet ab 0,0829 mg = 0,058 *ccm* Sauerstoff und 0,0104 mg = 0,116 *ccm* Wasserstoff,

1 A/Stunde scheidet ab 0,298 g = 208,8 *ccm* Sauerstoff und 0,037 g = 417,6 *ccm* Wasserstoff

Le BLANC bestimmte die Zersetzungsspannung des Wassers experimentell zu 1,67 V als diejenige elektromotorische Kraft, bei welcher dauernder Stromdurchgang eintritt. Die Leitfähigkeit des chemisch reinen destillierten Wassers ist nach KOHLRAUSCH (Z. phys. Ch. 14, 317 [1894]) sehr gering. Für eine Säule von 1 m Länge, 1 mm² Querschnitt bei 18° und auf Quecksilber bezogen, beträgt sie 0,04 · 10⁻¹⁰. Deshalb muß das Wasser für technische Zwecke erst leitend gemacht werden durch Zusatz einer Säure oder Base, u. zw. kommen als technische Elektrolyte Schwefelsäure, Ätzalkalien und Alkalicarbonate in Betracht.

Die ersten technischen Apparate. Zum Zwecke der Sauerstoffgewinnung hatte D'ARSONVAL 1885 einen Apparat konstruiert, in dem zum ersten Male die Wasserelektrolyse in größerem Maßstabe ausgeführt wurde. Dieser Apparat ist für viele spätere Konstruktionen im Prinzip maßgebend geblieben; er bestand aus einem als Kathode dienenden, eisernen, zylindrischen Gefäß und einem als Anode hineinhängenden Eisenblechzylinder, der durchlocht und von einem als Diaphragma dienenden Leinwandbeutel umgeben war. Als Elektrolyt war eine 30%ige Kalilauge verwendet. Nur der Sauerstoff, 100–150 l täglich, wurde gesammelt. LATCHINOFF erhielt 1888 das erste deutsche Patent (D. R. P. 51998) auf seine „Vorrichtung zur Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff auf elektrolytischem Wege“. Er verwendete teils wie D'ARSONVAL Eisenelektroden in 10%iger Natronlauge oder 2 Kohlenkathoden mit einer Bleianode in 10–15%iger Schwefelsäure; er hat auch zuerst die Hintereinanderschaltung von bipolaren Elektroden versucht, um Zersetzungszellen direkt an vorhandene Lichtleitungen anschließen zu können. Dieses für die technische Wasserzersetzung wichtige Prinzip der bipolaren Schaltung der Elektroden hat dann O. SCHMIDT in seinen jetzigen Apparaten konstruktiv weiter ausgebildet.

Von den heutigen Verfahren der technischen Wasserelektrolyse sind die wichtigsten die von O. SCHMIDT, M. U. SCHOOP, GARUTI und SCHUCKERT.

SCHMIDT (D. R. P. 111131 [1899]) hat die bipolare Schaltung durch einen filterpressenähnlichen Aufbau technisch brauchbar gemacht, wobei er poröse Diaphragmen aus nichtleitendem Material verwendet. Eine Anzahl doppelpoliger Gußeisenelektroden, durch Diaphragmen aus einem Asbestgewebe voneinander getrennt, sind aneinandergeschoben (wie die Filterrahmen einer Filterpresse), so daß je 2 Elektroden und ein Diaphragma eine Zersetzungszelle bilden. Die Platten haben einen stark verdickten Rand. Zwischen den Platten und Asbestdiaphragmen laufen Gummiränder rings herum, die beim Zusammenschieben den Zellenraum abdichten und die Isolierung der Elektroden bewirken. Die Elektroden ruhen mit 2 seitlichen Stützen auf 2 Tragwellen, auf denen sie sich beim Zusammenpressen aneinander schieben. Die Elektroden besitzen 3 Bohrungen, oben rechts und links für den Abzug der beiden Gase, unten in der Mitte für den Zufluß des Elektrolyten. In regelrechtem Betriebe sind die Zellen vollständig mit dem Elektrolyten gefüllt, der durch die Gasentwicklung in Zirkulation versetzt wird. Die oben mitgerissene Flüssigkeit sammelt sich in Abscheidern und wird den Zellen wieder von unten zugeführt. Als Elektrolyt wird 10%ige Lösung von reinem Kaliumcarbonat in destilliertem

Wasser verwendet. Die Spannung beträgt 2,4 V. Die Herstellung von 1 *cbm* Sauerstoff und 2 *cbm* Wasserstoff erfordert bei etwa 40° 12 *KW*, wobei etwa 1,6 *l* Wasser zersetzt werden. Der Sauerstoff enthält bei dieser Zersetzungstemperatur 2,5–3 % Wasserstoff, während der Wasserstoff etwa 1 % Sauerstoff enthält. Nach Betriebsunterbrechungen müssen bis zur Erreichung dieses Reinheitsgrades die erzeugten Gase ins Freie abgelassen werden. Wenn ein noch höherer Reinheitsgrad erforderlich ist, so müssen die Gase noch durch ein auf 100° angewärmtes, mit Platinasbest gefülltes Rohr geleitet werden; wenn der Sauerstoff dann noch mit Kalkmilch gewaschen wird, so kann er bis auf 99,985 % gebracht werden.

Die Fabrikation dieser SCHMIDTSchen Zersetzer hat die MASCHINENFABRIK ÖRLIKON übernommen. Näheres s. ENGELHARDT, a. a. O. 23–36.

SCHOOP arbeitet mit langen, röhrenförmigen Elektroden, die in einen hohen Bottich von verhältnismäßig kleinem Durchmesser hineingehängt sind. Für die Wasserzersetzer SCHOOP ist daher die hohe, schmale, zylindrische Form der einzelnen Zersetzungs-böttiche charakteristisch. Die röhrenförmige Elektrode aus Hartblei ist im inneren Hohlraum noch mit Bleidraht ausgefüllt und zentral umgeben von einem Kaolin- oder Glasrohr; die einzelnen Elektroden sind also durch volle Scheidewände aus nichtleitendem Material voneinander getrennt. Elektrodenröhren und Schutzrohre sind in ihrem unteren Drittel durchlocht, damit der Elektrolyt zirkulieren kann. Die oberen Enden der Elektroden sind direkt mit der Gasableitung verbunden; sie sind am Deckel des Bottichs oder „Kessels“ befestigt und hängen frei in den Kessel und in den Elektrolyten hinein. In jedem Kessel befinden sich 2 positive und 2 negative Elektrodenröhren. Der Elektrolyt besteht aus reiner Schwefelsäure von 1,235 *spez. Gew.*; die Spannung beträgt 3,6–3,9 V (60–65 V für 18 Kessel). Statt des Bleies als Elektrodenmaterial mit Schwefelsäure kann auch ein alkalischer Elektrolyt und Eisen als Elektrode verwendet werden; dann ist nur eine Betriebsspannung von 2,25 V nötig; aber SCHOOP zieht die Blei-Schwefelsäure-Anordnung vor (SCHOOP, a. a. O. 21), weil bei alkalischem Elektrolyt leicht eine störende Schaumbildung eintritt, weil sich ferner die ganze Anlage um etwa. 50 % verteuert und weil der Verbrauch der Elektroden infolge Bildung von Eisensäure erheblich früher eintritt. Vorzüge der SCHOOP-Anlagen sollen große Betriebssicherheit und Reinheit der Gase sein. Die Anlagen werden gebaut von den KÖLNER AKKUMULATOREN-WERKEN G. HAGEN, Kalk a. Rh.

GARUTI. Um die Nachteile der porösen Diaphragmen zu vermeiden, wandte GARUTI ein neues Prinzip an: Da die elektrolytische Zersetzungsspannung des Wassers rund 1,5 V beträgt, so würde ein gewöhnlicher Zersetzungsapparat, sobald man in den Elektrolyten noch eine metallische Scheidewand einführen würde, mehr als 3 V Arbeitsspannung beanspruchen, damit an beiden Seiten der Mittelscheidewand Gasentwicklung eintritt. Wenn aber die Mittelscheidewand nicht ganz bis auf den Boden herunterreicht, sondern noch einen kleinen Spalt für die Flüssigkeit freiläßt, dann tritt bei einer Spannung unter 3 V nur an den beiden äußeren Elektroden Gasentwicklung auf. Erst bei über 3 V wird die Mittelscheidewand zur bipolaren Elektrode und entwickelt auf ihren beiden Seiten Gas. Auf dieses neue Prinzip und seine Ausführungsformen erhielt GARUTI die *D. R. P.* 83 110, 83097 [1892] und 106 226 [1898].

Die erste Bauart mit Blei als Elektrodenmaterial und Schwefelsäure als Elektrolyt, Spannung 2,45–3 V, gab GARUTI später auf und wählte Eisen und alkalische Elektrolytlösung, weil bei dem nahen Aneinanderliegen der Elektrodenplatten die Bleisuperoxydbildung und die geringe Festigkeit der Bleiplatten viele Störungen verursachte. Auch die Scheidewände wurden derart geändert, daß sie am unteren

Rande oder in der Mitte mit feinen Löchern versehen wurden. Die Apparate liefern Wasserstoff von 98,9 % und Sauerstoff von 97 %.

Sind reinere Gase notwendig, so müssen sie ebenfalls, wie bei dem SCHMIDTSchen Verfahren schon erwähnt, durch glühende Porzellanrohre oder über warme Kontaksubstanzen geleitet werden. Näheres über Betriebskosten s. ENGELHARDT, a. a. O. 62.

SCHUCKERT. Die Apparate der ELEKTRIZITÄTS A.-G. VORMALS SCHUCKERT & CO., Nürnberg, sind in der Elektrodenanordnung dem GARUTischen Prinzip insofern ähnlich, als zwischen den Elektroden eine tief in den Elektrolyten hineintauchende Mittelscheidewand („Schirm“) angebracht ist. Die Elektroden selbst liegen im Innern von langen, schmalen, rechteckigen Kästen, die nach unten offen, oben geschlossen und mit Gasabzugsrohr versehen sind und nach Art der SCHOOPSchen Glocken als Gassammelraum dienen. Gegenüber den ringförmigen Elektroden nach SCHOOP haben diese langen schmalen Kästen den Vorteil großer Raumersparnis bei großen Elektrodenoberflächen.

Nach Mitteilung der Firma wird der im Jahre 1899 entstandene Elektrolyseur SCHUCKERT (vgl. SCHOOP, a. a. O. 16) auch heute noch gebraucht, ohne daß wesentliche Konstruktionsgrundlagen geändert zu werden brauchten. Verbesserungen des Verfahrens und der



Abb. 9. Elektrolyseur System SCHUCKERT zur Gewinnung von 600 cbm Sauerstoff und 1200 cbm Wasserstoff innerhalb 24 Stunden.

Konstruktion sind geschützt durch die D. R. P. 181 656, 174 845, 188 900, 231 545, 294 909 und durch das F. P. 461 981 [1913]. Die Abb. 9 zeigt eine Anlage „System SCHUCKERT“ zur Gewinnung von 1200 cbm Wasserstoff und 600 cbm Sauerstoff innerhalb 24 Stunden, die seit 1902 in Dauerbetrieb steht. Die Elektrolyseurbatterie besteht aus rechteckigen schmiedeeisernen Wannen von 33 cm Höhe, 45 × 66 cm Grundriß. Sie werden in mit Sand gefüllten Holzkästen als Wärmeschutzmasse eingestellt, so daß die Sandschicht überall etwa 5 cm dick ist. Denn die Elektrolyseure arbeiten am rationellsten, d. h. mit der geringsten Spannung von 1,8 V, wenn der Elektrolyt auf 70° gehalten wird. In jeder einzelnen Wanne liegen je 4 Zellen, aus denen die produzierten Gase durch 8 Rohrstutzen in 2 Sammelleitungen für Wasserstoff und Sauerstoff, in der Abbildung die langen hellen Rohre oberhalb der Kastenreihen, abgeführt werden. Als Baumaterial ist, mit Ausnahme der kupfernen Stromzuleitungen und Hartgummiisolierungen, nur Schmiedeeisen verwendet, so daß eine Abnutzung nur an den Anodenblechen eintritt. Bei voller Strombelastung und 24stündigem Betrieb müssen diese nach 2–2½-jähriger Betriebsdauer, bei geringerer Beanspruchung nach entsprechend längerer Zeit ersetzt werden, indem sie einzeln nacheinander ohne Betriebsunterbrechung ausgewechselt werden. Alle Konstruktionseinzelteile, deren Abnutzung oder Versagen eine Explosions-

gefahr mit sich bringen würde, sind möglichst einfach und haltbar hergestellt, um jede Explosionsmöglichkeit zu verringern. Die Zellen des Elektrolyseurs werden für Strombelastung von 200–2000 A gebaut. Für die Erzeugung von 2 cbm Wasserstoff und 1 cbm Sauerstoff werden 12 KW verbraucht. Als besonderer Vorzug der „Elektrolyseure SCHUCKERT“ wird angegeben, daß jede Zelle bis zur $1\frac{1}{2}$ -fachen Stromstärke überlastet werden kann. Bei solcher Höchstleistung, die zum Ausgleich der Kraftspitzen der Stromerzeugungsanlage dienen kann, steigt der Energieverbrauch für 2 cbm Wasserstoff und 1 cbm Sauerstoff auf 14 KW. Beim Betriebsanfang ist die Stromaufnahme geringer, bis der Elektrolyt sich auf die Betriebstemperatur von 70° erwärmt hat. Der Elektrolyt besteht aus Alkalilauge: 20 Gew.-T. NaOH oder KOH rein auf 80 Gew.-T. destilliertes Wasser. Die Nachfüllung des Elektrolyten mit destilliertem Wasser muß täglich einmal geschehen. In der Gasreinigungsanlage

wird die von den Gasen mitgerissene Lauge zum größten Teil zurückgewonnen und der Rest der Lauge durch Behandlung mit fließendem Wasser ausgewaschen.

Die Apparate liefern Wasserstoff von etwa 98 % und Sauerstoff von etwa 96 %; in der schon bei den SCHMIDT-Anlagen erwähnten Art durch Überleiten über Kontaktmassen werden die Gase bis auf 99,8 % gereinigt. Die zur Gasreinigung dienende Apparatur (Abb. 10) besteht aus kleinen Röhrenöfen, die mit Kontaktmasse gefüllt, elektrisch geheizt werden, wobei stündlich der

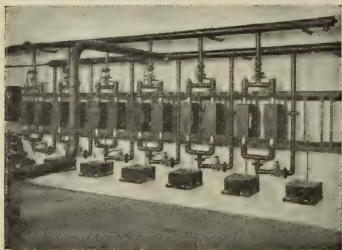


Abb. 10. Gasreiniger von SCHUCKERT.

Heizstrom und die Temperatur der Kontaktmasse kontrolliert werden.

Die maximale Jahresproduktion der von SCHUCKERT bisher gebauten Sauerstoff-Wasserstoff-Anlagen beträgt im Dauerbetrieb bei 300 Arbeitstagen = 7200 Jahresarbeitsstunden nach Mitteilung der Firma über 11,2 Millionen cbm Sauerstoff und das Doppelte an Wasserstoff.

Sauerstoffatmungsgeräte.

Besondere Wichtigkeit hat schließlich die Verwendung reinen Sauerstoffs in Atmungs- und Rettungsapparaten erlangt. Der Atmungsprozeß verläuft nach Art einer langsamen Verbrennung, durch welche die Körperwärme geschaffen wird. Der eingeatmete Luftsauerstoff wird von dem dunkelroten Blutfarbstoff Hämoglobin aufgenommen zu einer lockeren Verbindung, dem hellroten Oxyhämoglobin, das den Sauerstoff an den Körper abgibt. Anscheinend wirkt der geringe Eisengehalt des Blutes bei der Sauerstoffaufnahme als Katalysator, was die Notwendigkeit und Wichtigkeit des Eisengehalts im Blut erklärlich machen würde.

Einige Stunden dauernde Einatmung reinen Sauerstoffs — als Mittel gegen eingeatmete giftige Gase (Leuchtgas, Kohlenoxyd, Stickoxyd oder andere industrielle Gase) zur Wiederbelebung — wirkt nicht schädlich auf den Organismus ein, solange sein Druck nicht wesentlich mehr als 1 *Atm.* beträgt. Unter einem Druck von 3 *Atm.* eingeatmet, wirkt er dagegen giftig.

Als Sauerstoffatmungsgeräte bezeichnet man kleine tragbare Sauerstoffapparate, in denen der Sauerstoff entweder chemisch erzeugt wird oder aus kleinen, mit komprimiertem Sauerstoff gefüllten Stahlflaschen entnommen wird. In neuerer Zeit

kommen noch solche Atmungsapparate hinzu, in denen der Sauerstoff flüssig mitgeführt wird.

Die Konstruktion und Berechnung der Sauerstoff-Atmungs- und -Rettungsapparate muß dem Sauerstoffbedarf eines schwer arbeitenden Menschen entsprechen und bei den Apparaten, die im Kreislauf den ausgeatmeten Sauerstoff von dem Kohlendioxyd reinigen, auch der Menge des ausgeatmeten Kohlendioxyds: ein Erwachsener braucht in der Ruhe ungefähr $\frac{1}{2}$ cbm Luft, also rund 100 l Sauerstoff stündlich oder 1,7 l Sauerstoff pro Minute. Von dem eingeatmeten Luft-sauerstoff wird nur $\frac{1}{5}$, also rund 20 l stündlich, vom Blute aufgenommen, und das gleiche Volumen Kohlendioxyd wird ausgeatmet, so daß die ausgeatmete Luft 16 Vol.-% Sauerstoff, 4,4% Kohlendioxyd und 79,6% Stickstoff enthält. Bei der Bewegung, Arbeit u. s. w. erhöht sich der Sauerstoffbedarf von 1,7 l pro Minute auf das Mehrfache; bei sehr schwerer körperlicher Anstrengung kann er bis auf das Vierfache steigen. Die Rettungs- und Atmungsapparate für Bergleute, Feuerwehr, Flieger, Luftschiffer, Taucher müssen daher für die Dauer der Atmung 10–12 l pro Minute sicher abgeben können. Bei dieser Zahl ist schon berücksichtigt, daß entweder bei den von der Umgebung abgeschlossenen Apparaten der ausgeatmete Sauerstoff, von dem Kohlendioxyd befreit, wieder eingeatmet werden kann oder daß, wie bei den Fliegern und Luftschiffern, außer dem reinen Sauerstoff des Apparats noch nebenbei verdünnte Luft eingeatmet wird.

B. DRÄGER stellte 1904 in den „neuen Untersuchungen über die Erfordernisse eines zur Arbeit brauchbaren Rettungsapparats“ (die 1913 von HALDANE bestätigt wurden) die Forderung auf, daß die dem Atmer bei schwerer Arbeit zuzuführende Luftmenge 50–60 l pro Minute betragen muß, und da das Kohlendioxyd, das ein arbeitender Mensch in 2 Stunden ausatmet, mindestens 94 l beträgt, muß ferner die Absorptionseinrichtung so vollständig sein, daß der Kohlendioxydgehalt der im Gerät zirkulierenden Atmungsluft nie größer als 0,3% wird.

Eine übersichtliche Zusammenstellung der Sauerstoff- und Luftatmungsgeräte und Gasschutzmasken mit Abbildungen der wichtigsten Sauerstoffatmungsgeräte gibt WILHELM HAASE-LAMPE, *Ch. Ztg.* 1921, 117, 142.

Die konstruktiv einfachsten Geräte sind die Luftatmungsapparate, bei denen dem Träger des Apparats atmosphärische Luft durch einen langen Schlauch mittels eines Blasebalgs zugeführt wird.

Die Sauerstoff-Atmungs- und -Rettungsapparate für Feuerwehr, Bergbau, chemische und andere Fabriken, Theater u. s. w., bei denen der Träger vollständig von der umgebenden Außenluft abgeschlossen sein muß, erhalten den für die Atmung nötigen Sauerstoff meistens aus kleinen, mit komprimiertem Sauerstoffgas gefüllten Stahlflaschen (Gruppe 1); er kann auch in dem Atmungsgerät chemisch erzeugt (Gruppe 2) oder als flüssiger Sauerstoff mitgeführt werden (Gruppe 3). Bei der ersten Gruppe der Atmungsgeräte kann der Druck des auf 150 *Atm.* komprimierten Sauerstoffs dazu ausgenutzt werden, dem Träger die Atmungsanstrengung zu erleichtern: mittels einer Injektordüse wird die aus unverbrauchtem Sauerstoff und Kohlendioxyd bestehende Ausatemungsluft im Kreislauf durch die zur Absorption des Kohlendioxyds dienenden sog. „Kalipatronen“ hindurchgesaugt und, mit neuem Sauerstoff aufgefrischt, wieder der Atmung zugeführt.

Die Chemikalien für die zweite Gruppe sind hauptsächlich die Superoxyde von Kalium und Natrium, die zu Würfeln oder Zylindern, den sog. Sauerstoffpatronen, gepreßt und im Atmungsgerät durch die Feuchtigkeit der ausgeatmeten Luft zur Sauerstoffentwicklung gebracht werden. Kaliumchlorat wird für Atmungs-

apparate im allgemeinen nicht verwendet, weil der daraus entwickelte Sauerstoff niemals ganz chlorfrei ist.

Die Atmungsgeräte der ersten und zweiten Gruppe werden hauptsächlich von der auf diesem Gebiet führenden Firma DRÄGERWERK, Lübeck, hergestellt. Eine ausreichende Sauerstoffversorgung ist bei den Atmungsgeräten nur begrenzt durch das Gewicht der Sauerstoffpatronen bzw. Stahlflaschen; schwieriger ist die Bindung des ausgeatmeten Kohlendioxyds. Die bei den DRÄGER-Apparaten verwendete Kalipatrone enthält das Ätzkali und Ätznatron in Form von Körnern, durch deren große Oberfläche eine vollkommene Absorption des Kohlendioxyds und des Wasserdampfes der Atemluft gewährleistet ist. Die DRÄGERSche Kalipatrone ist, besonders im Auslande, vielfach nachgeahmt, aber in bezug auf Schnelligkeit und Vollständigkeit der Absorption bisher nicht erreicht worden.

Bei der dritten Gruppe der Sauerstoffatmungsgeräte, die nicht mit komprimiertem Sauerstoffgas, sondern mit flüssigem Sauerstoff ausgerüstet sind, liegt die Hauptschwierigkeit der Konstruktion darin, daß der -183° kalte, flüssige Sauerstoff genügend gegen zu schnelle Verdampfung geschützt werden muß.

Die meisten Atmungsgeräte haben nur die sog. „Mundatmung“, d. h. ein Mundstück, das mit den Zähnen festgehalten wird und mit einer gebogenen Platte verbunden ist, die zwischen Lippen und Zähne eingeschoben wird. An dem Mundstück ist bei den einfachsten Atmungsapparaten für 30 Minuten Arbeitsdauer nur ein Schlauch für Ein- und Ausatmung („Pendelatmung“), bei den für längere Arbeitsdauer bestimmten zwei Schläuche mit entsprechenden Ventilen angeschlossen; denn da die Kalipatrone bei mehr als $\frac{1}{2}$ stündiger Atmungsdauer sehr warm wird, müssen getrennte Wege für Einatmung und Ausatmung geschaffen und die gereinigte, erwärmte Ausatemungsluft im Kreislauf durch einen Luftkühler geleitet werden.

Bei den größeren Atmungsgeräten für mehrstündigen Gebrauch geschieht die Sauerstoffzuführung für besondere Zwecke (z. B. Eindringen in Rauch) nicht durch Mundatmung, sondern durch Helmatmung aus einem die vordere Kopfhälfte umschließenden Helm, der durch einen aufblasbaren Gesichtsabdichtungsschlauch abgedichtet wird und mit Schutzleder für den Hinterkopf verbunden werden kann. Rechts im Helm liegt das Einatmungs-, links das Ausatemungsventil.

Wichtig ist bei allen Sauerstoffatmungsgeräten eine gute Gewichtsverteilung des Apparates und eine möglichst große Bewegungsfreiheit des Trägers; deshalb wird das Hauptgewicht (Sauerstoffflasche und Kalipatrone) der Apparate für ein- und mehrstündige Arbeitsdauer auf dem Rücken und der Atmungssack auf der Brust oder an der linken Seite getragen. Die durch diese Tragweise erforderlichen längeren Schläuche erschweren die Atmungstätigkeit, die deshalb durch die schon erwähnte Injektordüse unterstützt werden kann.

Als Typen für die verschiedenen Arten der Sauerstoffatmungsgeräte, ohne und mit Injektordüse, Mundatmung und Helmatmung, sind im folgenden die Wirkungsweisen des Selbstretters DRÄGER-TÜBBEN (Mundatmung, ein Schlauch, ohne Injektordüse) und des Zweistundengerätes Bauart DRÄGER (Helmatmung, 2 Schläuche, mit Injektordüse) schematisch dargestellt.

Der Selbstretter DRÄGER-TÜBBEN (Abb. 11) ist ein Atmungsgerät ausschließlich für Mundatmung ohne Injektordüse und ohne Ventile für Ein- und Ausatmung. Er besteht aus dem Mundstück *M* mit Nasenklemmer *N*, dem Atmungsschlauch *L*, der Kalipatrone *P*, dem Atmungssack *A* und dem Sauerstoffzylinder *S*. Mit den 3 Anschlußmüttern *X Y Z* wird der Apparat zusammengeschraubt. Die Sauerstoffzufuhr wird bei Bedarf durch Öffnen und Schließen des Verschlusses *U* bewirkt. Der Sauerstoffzylinder *S* enthält 60 l Sauerstoff und reicht für eine Arbeitsdauer von 30 Minuten aus. Beim Gebrauch strömt nach Öffnen des Ventils *U* der Sauerstoff in den Atmungssack *A*. Wenn dieser gefüllt ist, wird das Verschlusssventil wieder geschlossen. Die Atemluft strömt

durch den Schlauch *L* zur Kalipatrone *P*, wird dort von Kohlendioxyd befreit und in den Atmungssack gedrückt. Beim Einatmen wird der Sauerstoff auf demselben Wege zurück durch Kalipatrone und Atmungsschlauch eingesaugt. Durch wiederholtes Öffnen des Verschlusses *U* wird der während der Arbeit sich leerende Atmungssack je nach Bedarf wieder gefüllt. Für eine Arbeitszeit von 30 Minuten genügt die einfache Konstruktion dieses Geräts vollkommen. Der Atmungssack wird auf der Brust oder an der Seite getragen. Die erste Art ist für das Atmen bequemer, weil der kürzere Atmungsschlauch eine geringere Kohlendioxydanreicherung ergibt als der längere Atmungsschlauch der Seitentype. Der Selbstretter DRÄGER-TÜBBEN, auf Grund einer Anregung des Bergrates TÜBBEN von DRÄGER gebaut, ist im Felde in mehr als 10000 Exemplaren gebraucht worden. Da aber die $\frac{1}{2}$ stündige Arbeitszeit für viele Verwendungen im Kriege nicht ausreicht, ist 1916 das Heeres-Sauerstoff-Schutz-Gerät (H.-S.-S.-Gerät) für einständige Arbeitsdauer gebaut worden. Um bei dieser längeren Gebrauchsdauer die zunehmende Wärme der Atmungsluft zu vermindern, wird mit Hilfe von Atmungsventilen ein Kreislauf hergestellt, wobei die eingeatmete Luft nicht durch die heiße Kalipatrone, sondern durch ein Kühlrohr eingesaugt wird. Außerdem ist an dem Gerät noch ein bruchfestes kleines Sauerstoffkontrollfinimeter mit Lichtpunkten zum Ablesen im Dunkeln angebracht; um ferner das etwas umständliche Öffnen und Schließen des Ventils zu vermeiden, ist noch ein kleines, leicht zu betätigendes Druckventil für den Zustrom des erforderlichen Sauerstoffs zum Wiederauffüllen des Atmungssackes eingebaut. Eine weitere Entwicklung hat das H.-S.-S.-Gerät in dem Sauerstoff-Schutz-Gerät Rückentype (S.-S.-Gerät) gefunden. Es wird für 1-, 2- und 3stündige Arbeitszeit hergestellt und ist mit einer automatischen Sauerstoffdosierung ausgerüstet. Es hat ebenfalls getrennte Luftwege für die Einatmung und Ausatmung.

Die vorstehend beschriebenen Apparate ohne Injektordüse erfordern ein gewisses Training des Atmens, weil die gesamte mechanische Arbeit des Saugens beim Einatmen und des Drückens beim Ausatmen durch die Lungenkraft geleistet werden muß. Deshalb schienen diese Apparate zuerst für die sog. Flachatmer weniger geeignet zu sein. Durch den häufigen Gebrauch im Felde hat es sich aber herausgestellt, daß bei einiger Übung diese Apparate ohne Injektordüse auch von Flachatmern benutzt werden können. Abb. 12 zeigt das Schema der Wirkungsweise eines Zweistundengerätes Bauart DRÄGER mit Injektordüse für Helmatmung. Der wichtigste Teil an diesem Apparat ist die Injektordüse *d*, die mittels des Ventils *r* eingestellt wird. Der Inhalt des Sauerstoffzylinders *C* kann an dem Hochdruckfinimeter *m* mit Leuchtpunkten abgelesen werden. Da der Hauptteil des Geräts auf dem Rücken getragen wird, ist das Finimeter *m* an einem langen Schlauch angebracht, der vom Rücken nach der Brustseite führt, um eine bequeme Ablesung jederzeit zu ermöglichen.

Die Ausatmungsluft strömt durch das Ausatmungsventil *v*¹ und den Ausatmungsschlauch *s*¹ nach dem Ausatmungssack *b*¹ und wird durch den Schlauch *z*¹ durch die Kalipatrone *p* und den Kühler *l* von der Saugdüse angesaugt, in dem Injektor mit 2 l Sauerstoff pro Minute aufgefrischt und durch die entsprechenden Apparateteile *z*² *b*² *s*² *v*² der Atmung wieder zugeführt. Der Gebrauch des Geräts setzt einige Übung voraus, wie sie für die sichere Benutzung aller Gasschutzgeräte Vorbedingung ist. Das Gerät liefert in der Stunde 120 l Sauerstoff und beseitigt bis zu 70 l Kohlendioxyd.

Der Selbstretter DRÄGER-TÜBBEN wiegt, für eine Arbeitsdauer von 30 Minuten berechnet, 4½ kg und ist hauptsächlich für Rettungsarbeiten im Bergwerk konstruiert, hat sich aber auch als Schutzgerät der Gaskampftruppen im Felde sehr gut bewährt. Mit der vergrößerten Arbeitsdauer wächst naturgemäß auch das Gewicht; so wiegt z. B. das Heeres-Sauerstoff-Schutzgerät (H.-S.-S.-Gerät) für Mundatmung bei einer Stunde Arbeitsdauer 7½ kg und das Zweistundengerät Bauart DRÄGER 17,2 kg für Mundatmung und 18,6 kg für Helmatmung.

Sauerstoffrettungsapparate zur Wiederbelebung Bewußtloser oder Scheintoter bei Vergiftungen jeder Art (nicht nur eingeatmete Gifte, sondern z. B. auch Opium, Morphinum), bei Erstickung, Ertrinken, elektrischer Betäubung u. s. w. Der „Sauerstoffkoffer DRÄGER-Werk“ ist ein Sauerstoff-Inhalationsapparat zur gleichzeitigen Behandlung von 1–4 Personen, aber nur anwendbar, wenn noch eine geringe eigene Atmungsbewegung des Bewußtlosen vorhanden ist. In schwereren Fällen ohne Atmungsbewegung bei noch hörbarer Herztätigkeit muß zur Inhalation noch künstliche Atmung hinzutreten. Die hierfür nötige mechanische Kraft wird beim „Wiederbelebungsgerät Dr. BRATT“ durch Auf- und Abbewegen eines Hebels bewirkt. Der „Pulmotor DRÄGER-Werk“ ist dagegen eine vollkommen automatische

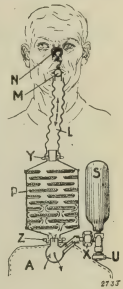


Abb. 11. Schematische Darstellung der Wirkungsweise des Selbstretters DRÄGER-TÜBBEN.

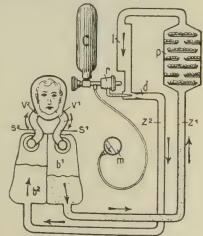


Abb. 12. Schematische Darstellung der Wirkungsweise eines Zweistundengerätes Bauart DRÄGER.

Wiederbelebungsmaschine. Die Kraft für die künstliche Atmungsbewegung des Saugens und Drückens wird aus dem Kompressionsdruck des Sauerstoffs gewonnen. Gebrauchsdauer: Eine Füllung (300 l kompr. Sauerstoff 150 *Atm.*) ist in 40 Minuten verbraucht, kann leicht und schnell ausgewechselt werden, so daß stundenlange Behandlung (z. B. bei CO-Vergiftung) ohne Menschenkraft möglich ist. Der Drägerogen ist ein Atmungsapparat, in dem der Sauerstoff aus Kalium-Natrium-superoxyd chemisch entwickelt wird (vgl. S. 27; Beschreibung s. *Ch. Ztg.* 1921, 144).

Einige Jahre vor dem Kriege wurden Apparate konstruiert, in denen statt komprimierten Sauerstoffs flüssiger Sauerstoff mitgenommen wurde. Der Aerolyt

der HANSEATISCHEN APPARATEBAU G., Hamburg, war der erste derartige Apparat. Seit 1920 konstruiert DRÄGER ein Traggerät für flüssigen Sauerstoff für Mundatmung „Drägerolyt“ (Beschreibung s. *Ch. Ztg.* 1921, 144). Sein Gewicht beträgt für 2 Stunden Arbeitsdauer 12 kg. Der flüssige Sauerstoff ist in dem seit 1920 verbreiteten Gerät aufgesaugt in einer lockeren Masse. Die Verdampfung des flüssigen Sauerstoffs geschieht dadurch, daß die warme Ausatemungsluft mit dem flüssigen Sauerstoff in Berührung kommt. Der Apparat hat den Nachteil, daß die Isolierung des flüssigen Sauerstoffs keine genügende ist; infolgedessen verdampfen aus dem Apparat pro Minute ungefähr 19 l Sauerstoff, während nur 2–5 l notwendig sind.

Die von den Fliegern im Kriege zuerst mitgeführten Sauerstoffstahlflaschen waren entweder zu klein oder zu schwer und außerdem nicht „beschußsicher“ (beim Auftreffen von Geschößtücken explodieren die Stahlflaschen, wodurch der Flieger noch mehr als durch Geschößsplitter gefährdet ist).



Abb. 13. Atmungsapparat für flüssigen Sauerstoff von HEYLANDT.

HEYLANDT konstruierte daher den Atmungsapparat (Abb. 13), der in 4 verschiedenen Größen (1,5–10 l flüssiger Sauerstoff = 1,2–8 *cbm* Gas) gefüllt 4–18 kg wiegt, für eine bzw. mehrere Personen und mehrere Stunden ausreicht und im Felde in mehrjährigem Gebrauch sich gut bewährt hat. Der wichtigste Teil desselben ist das automatisch wirkende Ventil. Er enthält ein doppelwandiges HEYLANDT-Metallvakuumgefäß (vgl. Bd. III, 748).

Der flüssige Sauerstoff wird durch ein Siphonrohr in Verdampfungsgefäße getrieben und in Schlangenrohren angewärmt, so daß er beim Austritt aus dem in der Abbildung ersichtlichen Ventil die Temperatur der Umgebung angenommen hat. Der über dem flüssigen Sauerstoff stehende Gasraum ist durch ein Sicherheitsventil verschlossen, das auf 0,2–0,5 *Atm.* Überdruck eingestellt ist. Für Flieger und Luftschiffer, die in wechselnden Lufthöhen außer der Luft auch verschiedene Mengen Zusatzsauerstoff atmen müssen, ist der Apparat besonders deswegen geeignet, weil er, auf einen bestimmten mittleren Sauerstoffverbrauch einmal vor Antritt der Luftfahrt eingestellt, automatisch in größeren Lufthöhen, in denen der Flieger mehr Sauerstoff verbraucht, auch entsprechend mehr Sauerstoff abgibt. Beim Abstieg des Flugzeugs wird der Sauerstoffbedarf des Fliegers geringer, und ohne Umstellung des Ventils gibt der Apparat von selbst weniger Sauerstoff ab. Beim Stehen unter Atmosphärendruck verdampft der Apparat nur wenige g flüssigen Sauerstoffs pro Stunde.

Derselbe Atmungsapparat wurde in etwas größerer Ausführung (25–50 l Inhalt) zur Zuführung von Sauerstoff in die Flugmotoren im Kriege verwendet, um die in großen Höhen stark abnehmende Leistungsfähigkeit der Motoren wieder zu erhöhen. Ein 170 PS-Motor leistet ohne Sauerstoffzusatz in 6000 m nur noch rund 90 PS; wenn ihm die Hälfte des infolge der Luftverdünnung fehlenden Sauerstoffs zugeführt wird, so stieg seine Leistung auf 130 PS. Die Steigfähigkeit und Schnelligkeit des Flugzeugs wird vergrößert. Ein älteres Flugzeug, dessen Motor Zusatzsauerstoff aus obigem Apparat erhielt, stieg schnell auf 6500 m, während es ohne Sauerstoff nur 4800 m erreichen konnte.

Die Apparate halten einen inneren Überdruck von etwa 1 *Atm.* aus und werden daher jetzt in Verbindung mit einem Acetylenentwickler als Sauerstoffdruckgasentwickler für kleinere Schweißarbeiten verwendet.

Kleine (tragbare) Sauerstoff-Entwicklungsapparate werden für Lüfterneuerung in geschlossenen Räumen, z. B. Unterseebooten, oder kombiniert mit Acetylenentwicklern zu kleinen Schweißapparaten oder unter Hinzunahme von Glühplättchen für Kalklicht oder Zirkonlicht für Scheinwerfer, Heeresblinkgerät, Lichtsignallgeräte, Kinolicht u. a. gebraucht. Für solche Zwecke kommen außer dem speziell für Atmungsapparate verwendeten Natriumsuperoxyd hauptsächlich präpariertes Kaliumchlorat (s. u.), zu „Patronen“ gepreßt, in Betracht. Superoxyde sind unter dem Namen „Oxon“ (s. Bd. VIII, 470), „Perolit“ der DEUTSCHEN GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT, Frankfurt a. M., und „Proxylit“ des DRÄGER-Werks, in den Drägerogen-Apparaten verwendet. Über „Oxylith“ und „Pneumatogen“ s. Bd. VIII, 470. Die Kaliumchloratpatronen werden mit einer Flamme angezündet und brennen unter gleichmäßiger Sauerstoffentwicklung langsam und im allgemeinen gefahrlos ab. Verbesserungen dieser Kaliumchlorat-Eisenoxyd-Eisenpulver-Mischung erzielte CARL ZEISS, Jena, durch Zusatz von Eisenoxalat oder Nickelcarbonat (*D. R. P.* 184 268, 247 093), das die Zersetzungstemperatur des Kaliumchlorats erniedrigt; da aber diese Mischung immer noch 0,2% Chlor entwickelt, wird noch 1% Bariumoxyd zugesetzt zur Bindung des Chlors, wodurch der Chlorgehalt des Sauerstoffs auf 0,01% herabgedrückt wird (*D. R. P.* 259 575).

Die PERMUTIT A. G. verwendet ihre Permutitfilter zu einem einfachen Sauerstoff-erzeugungsverfahren (*D. R. P.* 295 422). Wenn die Permutitfilter mit Kobaltsulfatlösung vorbehandelt sind, erzeugen sie aus Hypochloritlösung beim Filtrieren einen gleichmäßigen Sauerstoffstrom. Auch das oben (S. 10) genannte KASSNERSche Plumbboxanverfahren, mittels dessen man aus einer Mischung von metaleisensäurem Natrium mit mangansaurem Natrium Sauerstoff entwickelt, ist für kleine Sauerstoffentwicklungsapparate geeignet.

Als Beispiel der Verwendung der Chloratpatronen für kleinere technisch brauchbare Apparate sei der „Aski“-Apparat von GRASS & WORFF, Berlin, kurz beschrieben, der als Acetylen-Sauerstoff-Kinolicht und für kleine tragbare Sauerstoff-Schweißapparate verwendet wird. Der Apparat (Abb. 14) besteht aus einem Sauerstoffentwickler von ZEISS (nach den oben genannten Patenten), einem kleinen Acetylenentwickler und einem Acetylen-Sauerstoffbrenner, der ein Zirkonplättchen

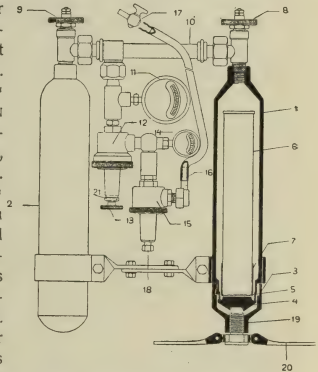


Abb. 14. Sauerstoffentwickler nach ZEISS von GRASS & WORFF, Berlin.

zum Glühen bringt. In dieser Form eignet er sich als Kinolicht oder zu anderen Leuchtzwecken; es ist derselbe Apparat, der als Heeresgerät die Bezeichnung „Das große Blinkgerät S 14 oder S 14 neuer Art“ trägt, für Scheinwerfer oder als Richtsignalgerät verwendet wurde und sich als gut brauchbar erwiesen hat. Ohne die Kalk- oder Zirkonplättcheneinrichtung für Leuchtzwecke wurde er im Felde als Sauerstoff-Acetylen-Schneidbrenner gebraucht.

Der Sauerstoffentwickler besteht aus der Entwicklungsflasche *I*, die durch das Verbindungsrohr *10* mit der Vorratsflasche *2* verbunden ist; er trägt den Inhaltsanzeiger *11*, das Reduzierventil *12*, Regulierschraube *13*, das kleine Manometer *14* zum Ablesen des Arbeitsdrucks mit Reduzierventil *15*, Schlauchanschluß *16* und Schlauchhahn *17*. Zur Entwicklung des Sauerstoffs dient die ZEISSsche Chloratmischung (s. o.), welche zu zylindrischen Körpern gepreßt (fester Sauerstoff) ist, die zu je 4 Stück luftdicht in einer länglichen Blechbüchse (Patronen) eingeschlossen sind. Der Deckel der Blechbüchse hat ein etwa 5 mm großes Loch, das mit einem überglöteten Blechstreifen verschlossen ist. Soll das Gas entwickelt werden, so wird nach Abreißen des Blechstreifens der Boden der Büchse in einer Bunsenflamme erhitzt, wobei nach etwa $\frac{1}{2}$ Minute die Sauerstoffentwicklung beginnt. Die Büchse *6* wird nun in *I* eingeschoben, der Bajonetverschluss *3* mit der eingelegten Verschlussplatte *4* und dem Bleiring *5* mittels Schraube *19* und Schraubenschlüssel *20* angezogen. Man öffnet dann das Ventil *8* und läßt den entwickelten Sauerstoff durch *10* nach *9* treten. Wenn das Manometer *11* nach etwa 10–15 Minuten 60 *Atm.* anzeigt, ist die Entwicklung zu Ende, und die Ventile *8* und *9* werden geschlossen. Jede Patrone liefert ungefähr 100 l sehr reinen Sauerstoff. Die geringen Spuren von Chlor werden zurückgehalten durch eine Kupferhülse *7*, die über der Austrittsöffnung des warmen Sauerstoffs liegt.

Analytisches. Technische Analyse von sauerstoffhaltigen Gasen. Vorweg sei darauf hingewiesen, daß der bekannte Sauerstoffnachweis durch Entflammung eines glimmenden Holzspanes leicht irreführend ist, da schon eine mit Sauerstoff angereicherte Luft von etwa 60–70% Sauerstoff dieselbe Erscheinung zeigt.

Von den Absorptionsmitteln für Sauerstoff: Kupferoxydul-Ammoniak, Pyrogallussäure, Phosphor, Natriumhyposulfit, Ferrotartrat, Chromchlorür, wird für die laufenden Betriebsanalysen fast ausschließlich das erste angewandt, weil die Lösungen im Betriebe leicht hergestellt werden können und die Methode auch bei kälterer Raumtemperatur anwendbar ist (HEMPEL, Gasanalytische Methoden, 4. Aufl., S. 131–142, Braunschweig 1913; WINKLER-BRUNCK, Technische Gasanalyse, 4. Aufl., S. 83 bis 91, Leipzig 1913).

Die Kupferoxydul-Ammoniakmethode von HEMPEL beruht darauf, daß reines metallisches Kupfer, befeuchtet mit einer Ammoniumcarbonatlösung, den Sauerstoff schnell und vollständig absorbiert. Ein Zusatz von Ammoniaklösung ist außerdem nötig, weil sich sonst erhebliche Mengen von Kohlendioxyd entwickeln. HEMPEL gibt für die Herstellung der Lösung folgende Vorschrift an: 500 *ccm* einer gesättigten Lösung des käuflichen $\frac{1}{4}$ -fach kohlensauren Ammoniaks werden mit 250 *ccm* Ammoniak von 0,93 *spez. Gew.* und 250 *ccm* destilliertem Wasser gemischt. Eine solche Lösung vermag bei Gegenwart genügender Kupfermengen leicht das 24fache ihres Volumens an Sauerstoff aufzunehmen. BRUNCK gibt an: 500 *ccm* einer gesättigten Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat, gemischt mit 500 *ccm* Ammoniak von 0,96 *spez. Gew.* Beide Lösungen wirken gleich gut trotz des Unterschieds im Ammoniakgehalt (9,32% NH_3 HEMPEL, zu 9,91% BRUNCK). HAEHNEL und MUGGAN (Z. angew. Ch. 1920, 35) schlagen vor, statt der kaltesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat eine solche von Ammoniumchlorid zu verwenden, zu gleichen Teilen gemischt mit Ammoniak von 0,93 *spez. Gew.*; der Verbrauch der Lösungen und die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Sauerstoffabsorption sollen dadurch nicht beeinflußt werden. Das Kupfer wird in Form von Drahtrollen, Drahtnetz oder geraden Drahtstücken verwendet; es muß, da es meist mit einer Fettschicht überzogen ist, vorher mit Salpetersäure gereinigt werden. Zur vollständigen Absorption läßt man, wie HEMPEL (a. a. O. 142) und BRUNCK (a. a. O. 89, 90) als besonderen Vorzug dieser Methode hervorheben, das Gas in der Pipette 5 Minuten ruhig stehen. Das im Betrieb häufig angewendete dauernde Schütteln der Pipette ist also nicht nötig; es führt leicht zu Beschädigungen der Pipette, Lockerungen der Gummischlauchverbindungen und Schaumbildung und dadurch leicht zu Fehlern von mehreren Prozent; um die Absorptionszeit etwas zu verkürzen, genügt mehrmaliges ruhiges Neigen der Pipette zur Abspülung und Reinigung der Kupferoberfläche.

Die Kupfer-Ammoniak-Lösung ist von der Raumtemperatur unabhängig und noch bis -7° gleichmäßig gut wirksam; ihre einzige Beschränkung liegt darin, daß sie Kohlendioxyd und Kohlenoxyd (außerdem auch Äthylen und Acetylen) absorbiert. Ist Kohlendioxyd in meßbaren Mengen im Gas enthalten, so muß es vorher mit der Kalilaugepipette entfernt werden. Bei Gegenwart von Kohlenoxyd muß der Sauerstoff mit Pyrogallussäure, Natriumhyposulfit oder Ferrotartrat absorbiert werden. Wenn die Lösung richtig hergestellt ist, kann auch im Betriebe bei richtiger Arbeitsweise eine Genauigkeit von $\pm 0,1\%$ erreicht werden; es ist besonders darauf zu achten, daß die Ablesungen vor und nach der Analyse bei genau gleicher Temperatur geschehen; ein Temperaturunterschied von 3° gibt für 100 *ccm* Gas einen Volumenunterschied von etwa 1%; daher kein Anfassen der gasgefüllten Bürette mit der Hand, kein Herübertragen der gefüllten Bürette und Pipette in einen wärmeren Raum, Schutz der Gasbüretten und -pipetten vor direkter Sonnenbestrahlung.

Phosphor als Absorptionsmittel wirkt zwar bei wärmeren Temperaturen als $+15^{\circ}$ schneller, hat aber – abgesehen von der Gefahr, die das Arbeiten mit Phosphor im Betriebe mit sich bringen würde – den Nachteil, daß die Absorption von der Temperatur und dem Partialdruck des Sauerstoffs sehr abhängig ist. Bei 14° verlangsamt sich die Absorption schon wesentlich; bei $+7^{\circ}$ hört

sie schon fast auf. Reiner Sauerstoff, auch solcher von 96 bis herunter zu 70% Reinheit, wie er im Betriebe häufig zu analysieren ist, wird bei Atmosphärendruck und Temperaturen unterhalb $+23^{\circ}$ von Phosphor nicht aufgenommen. Entweder muß der Druck von 760 mm auf 500–550 mm erniedrigt werden: nach anfänglichem schwachen Leuchten verbrennt dann der Sauerstoff unter fast explosionsartiger Lichtentwicklung, wobei der Phosphor teilweise schmilzt; oder die sauerstoffreicheren Gase müssen mit dem gleichen Volumen Stickstoff verdünnt werden. Die Phosphormethode ist also im Betriebe einer Sauerstoffabrik im allgemeinen nicht anwendbar. Bei Anwesenheit von Kohlenoxyd in dem zu analysierenden Gase wird ein kleiner Teil davon in der Phosphorpipette absorbiert.

Pyrogallussäurelösung wird nach HEMPEL hergestellt, indem man eine Lösung von 15 g Pyrogallussäure in 15 cm Wasser in die „zusammengesetzte“ Pipette gibt und 135 cm einer gesättigten Lösung von Ätzkali (500 g Ätzkali in 250 cm Wasser) in die Pipette nachgießt und dann mischt. Mit Alkohol gereinigtes Ätzkali darf nicht verwendet werden. Zur Absorption muß die 4-Kugel Pipette geschüttelt werden; bei Temperaturen unterhalb 15° verlangsamt sich (wie beim Phosphor) die Absorption sehr stark. Die Kohlenoxydentwicklung ist geringer als der Ablesefehler.

Natriumhyposulfitlösung nach FRANZEN (B. 39, 2069, [1906]) erhält man, indem man 50 g Natriumhyposulfit in 250 cm Wasser löst und 40 cm einer 40%igen Natronlauge zusetzt. Die Lösung absorbiert gut und schnell Sauerstoff und natürlich auch Kohlendioxyd, aber keine anderen Gase; sie ist also besonders in den Fällen geeignet, wo Sauerstoff und Kohlenoxyd getrennt nachgewiesen werden sollen. Die beiden letzten Lösungen, Pyrogallus und Natriumhyposulfit, haben aber den Nachteil, daß sie einen geringeren analytischen Wirkungswert als die Kupfer-Ammoniak-Lösung haben und daher häufiger erneuert werden müssen. Außerdem ist das Arbeiten mit der stark konz. Alkalilauge im Betriebe sehr störend.

Ferrotartrat nach KONINK (Z. angew. Ch. 1890, 727; HEMPEL, a. a. O. 142) und Chromchlorür nach VON DER PFORDTEN (A. 228, 112; HEMPEL, a. a. O. 136) können wegen ihrer umständlichen Herstellungsweise nur im chemischen Laboratorium, aber nicht im Fabrikbetrieb bereitet werden und kommen für technische Sauerstoffanalysen nicht in Betracht.

Verwendung. Wegen der hohen Verbrennungstemperaturen von reinem Sauerstoff mit Leuchtgas (1800°), Wasserstoff (2100°), Acetylen (2430°) wird er zum autogenen Schweißen und Schneiden (vgl. den Artikel: Autogene Metallbearbeitung, Bd. II, 42), zum Schmelzen der Platinmetalle, von Quarz (Bd. IX, 303) sowie zur Herstellung synthetischer Edelsteine (Bd. IV, 301) benutzt. Über die Verwendung flüssigen Sauerstoffs zum Sprengen (Oxyliquit, Sprengluftverfahren) vgl. die Artikel Explosivstoffe (Bd. V, 132) und Luft, flüssige (Bd. VII, 666). Für die Herstellung von Essigsäure aus Acetaldehyd (Bd. I, 95) und Sauerstoff sind LINDE-Anlagen in Betrieb, die einige Millionen cbm Sauerstoff erzeugen können. Noch bedeutender ist die Verwendung von Sauerstoff für die Herstellung von Salpetersäure aus Luft (vgl. Bd. IX, 640), wobei Sauerstoff für das Nitrumverfahren als auch neuerdings anscheinend für das BIRKELAND-EYDE-Verfahren gebraucht wird. Die hierfür von LINDE errichteten Anlagen mit einer Jahresproduktion von 18 Millionen cbm sind die größten Sauerstoffanlagen der Welt. Wichtig dürfte die Verwendung von Sauerstoff oder richtiger: sauerstoffreicher Luft („Lindeluft“ von ungefähr 40–50% O_2) in metallurgischen Prozessen werden. Im Hochofenprozeß würde ein sauerstoffreicher Wind den Wärmebedarf des Hochofens günstig beeinflussen und den Heizwert der Gichtgase erhöhen. COTTRELL gibt (Ch. Ztrbl. 1920, IV, 604) für die Verwendung von sauerstoffreicher Luft im Konverterprozeß und beim Abrösten von Zinkblenden verschiedene Ausblicke (vgl. ferner WAESER, Ch. Ztg. 1920, 95).

Literatur: BÜCHER. ALT, Die Kälte, Bd. 311 der Sammlung „Aus Natur und Geisteswelt“. Leipzig 1910. — BORCHARDT, Zum 25jährigen Gedenktage der Sauerstoffverflüssigung. Weimar 1903. — CLAUDE, Air liquide, Oxygène, Azote. Paris 1909. — ENGELHARDT, Elektrolyse des Wassers. Halle 1902. — EWING, übersetzt von BANFIELD, Die mechanische Kälterzeugung. Braunschweig 1910. — GIESE, Verflüssigung der Luft und ihre Zerlegung. Leipzig 1909. — HAUSBRAND, Rektifizierung und Destillierapparate. 4. Aufl. Berlin 1921. — HEMPEL, Gasanalytische Methoden. 4. Aufl. Braunschweig 1913. — JÖRGENSEN, Die Entdeckung des Sauerstoffs. Bd. XIV der Sammlung chemischer Vorträge von AHRENS und HERZ. Stuttgart 1909. — KAUSCH, Herstellung, Verwendung und Aufbewahrung flüssiger Luft. 5. Aufl. Enthält die gesamte in- und ausländische Patentliteratur über Luft-Verflüssigung und -Zerlegung bis Ende 1918. Weimar 1919. — KOLBE, Flüssige Luft. Übersetzung und Erweiterung des Buches von CLAUDE, mit einem Literaturverzeichnis von etwa 600 Abhandlungen und einem Verzeichnis der deutschen Patente bis Februar 1920. Leipzig 1920. — LINDE, Technik der tiefen Temperaturen. München 1913. — MICHAELIS, Handbuch der Sauerstofftherapie. Berlin 1911. — PABST, Flüssiger Sauerstoff und seine Verwendung im Bergbau. München 1917. — SCHOOP, Die industrielle Elektrolyse des Wassers. Stuttgart 1901. — SCHÜLE, Technische Thermodynamik. Bd. II, 2. Aufl.

Berlin 1914. — TEICHMANN, Komprimierte und verflüssigte Gase. Halle 1908. — WINKLER-BRUNCK, Technische Gasanalyse. 4. Aufl. Leipzig 1913. — Zeitschriften. *Z. kompr. Gase*, Steinert, Weimar. — *Z. Kälte*, Oldenbourg, München und Berlin. — *Z. f. Sauerstoff u. Stickstoff*, Degener, Leipzig. — Abhandlungen (außer den im Literaturverzeichnis von KOLBE angeführten noch): BALV, Die Destillation flüssiger Luft und die Zusammensetzung der gasförmigen und flüssigen Bestandteile. *Z. kompr. Gase* **4**, 71 [1900]. — CLAUDE, Die zwei bei der Luftverflüssigung angewandten Arten der Entspannung. *Z. kompr. Gase* **10**, 176 [1907]. — HEYLANDT, Flüssige Luft, Herstellung, Aufbewahrung und Verwendung. *Z. f. Sauerstoff u. Stickstoff* **12**, 43, 49 [1920]. — KAMERLINGH-ONNES, Apparate zur Sauerstoffverflüssigung im kryochemischen Laboratorium zu Leyden. *Z. kompr. Gase* **1**, 171 [1898]. — LINDE, Trennung von Gasgemischen durch Verflüssigung. *V. B. G.* **1911**, 9; vgl. auch *Z. D. I.* **44**, 69 [1900]; **46**, 1173 [1902]; **50**, 658 [1906]. — LISSE, Sprengluftverfahren. *Z. D. I.* **63**, 741 [1919]. — MISSLIN, Erzeugung von Sauerstoff und Wasserstoff auf elektrolytischem Weg nach Patent SCHMIDT. *Z. f. Sauerstoff u. Stickstoff* **1**, 94, 117 [1909]. — MORGENSTERN, Anwendung des Sauerstoffs in der Industrie für autogene Metallbearbeitung und für Sauerstofftherapie. *Z. f. Sauerstoff u. Stickstoff* **13**, 5, 25 [1921]. — PETZ, Reindarstellung und Herstellungskosten von elektrolytischem Sauerstoff. *El. Ztschr.* **1912**, Heft 2. — RASCH, Die Selbstentzündungen durch komprimierten Sauerstoff. *Z. kompr. Gase* **7**, 139 [1903]. M. v. Unruh.

Saugapparate, Aspiratoren, sind Vorrichtungen, die geeignet sind, Luft, Gase, Dämpfe anzusaugen und weiter zu befördern. Die hierfür in Betracht kommenden Apparate sind unter Exhaustoren, Bd. V, 32 und Luftpumpen, Bd. IX, 275 beschrieben. Ullmann.

Sauggas s. Bd. VII, 223.

Säurealizarinfarbstoffe (*M. L. B.*) dienen in der Wollechtsfärberei und lassen sich nachchromen.

Säurealizarinblau BB ist gleich Alizarincyanin WRS (Bd. I, 214).

Säurealizarinblauschwarz B, BS, 3 B, 3 BN sind licht-, walk- und pottingecht und lassen sich auch auf Chromsud färben. Die Marke A ist gleich Anthracenblauschwarz (Bd. I, 465).

Säurealizarinbraun B ist gleich Anthracylchrombraun B (Bd. I, 497). Weitere Marken sind 2 B, RH, RP und RR.

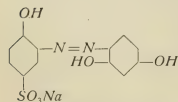
Säurealizarinbraunschwarz 3 BN, 1909, ist auch auf Chromsud zu gebrauchen.

Säurealizarindunkelblau S ist gleich Alizarincyanin WRS (Bd. I, 214).

Säurealizarinflavin R, 1914, dient auch auf Chromsud und im Autochromverfahren, ist für Apparatfärberei sowie für direkten und Ätzdruck auf Wolle geeignet, sehr licht-, walk-, carbonisier- und alkali-, auch schwefelecht.

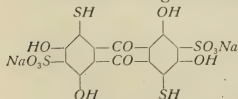
Säurealizaringelb RC ist gleich Anthracengelb C (Bd. I, 467).

Säurealizaringranat R ist der Azofarbstoff aus o-Aminophenol-p-sulfosäure und Resorcin.



Säurealizaringrau G, 1901, und R, 1909, sind auch auf Vorsud zu gebrauchen.

Säurealizaringrün G ist das 1893 von LAUBMANN erfundene, nach *D. R. P.* 73684



dargestellte Natriumsalz der Disulphydroanthrachrysondisulfosäure. Nachbehandeln mit Bichromat gibt satte, dunkle, mit Fluorchrom lebhaft bläuliche Grün von vorzüglicher Licht-, Walk-, Säure- und Schwefelechtheit. Ähnlich ist die Marke 3 G, 1911.

Säurealizarinorange GR, 1912, ist auch für Apparatfärberei und Vigoureuxdruck geeignet; GR konz., 1914, eignet sich auch für Kattundruck und Klotzartikel.

Säurealizarinrot B ist der Azofarbstoff aus Anthranilsäure und 2-Naphthol-3,6-disulfosäure, die Marke G aus Aminokresolsulfosäure und Pyrazolon. Beide können auch auf Chromsud gefärbt werden, lassen Baumwolleffekte weiß und sind licht-, walk- und säureecht.

Die B-Marke entspricht Palatinchromrot B (Bd. VIII, 662) und, wenn nach D. R. P. 141257 als Lack niedergeschlagen, Pigmentscharlach 3 B (Bd. IX, 162).

Säurealizarinschwarz R ist der 1901 von ERNST und SCHIRMACHER erfundene, nach D. R. P. 143892 dargestellte Azofarbstoff aus 6-Nitro-2-amino-1-phenol-4-sulfosäure und β -Naphthol. Die direkte Färbung gibt beim Nachchromen ein reib-, licht-, dekatur-, carbonisier-, schwefel- und waschechtes tiefes Schwarz. Die Marke SE Teig ist gleich Palatinchromschwarz F (Bd. VIII, 662); die Marke SET ist besonders für Tiefschwarz eingestellt; die Marken SK und SKT sind besonders leicht löslich und daher für die Apparatefärberei bestimmt; die Marke SN ist gleich Palatinchromschwarz S (Bd. VIII, 662); SNT für Tiefschwarz eingestellt; ihnen reihen sich die Marken EN und ENT, 1913, an, die billiger sind und besser gleichfärben.

Säurealizarinviolett N ist gleich Anthracenchromviolett (Bd. I, 467).
Ristenpart.

Säureanthracenfarbstoffe (Bayer) dienen in der Wollechtfärberei und lassen sich nachchromen.

Säureanthracenbraun R, 1899, G, W, PG, P, T, V, 1900, VT, 1905, RH extra, 1906. Die Marke R ist ein Azofarbstoff aus Pikraminsäure und substituierten Phenylendiaminsulfosäuren.

Säureanthracenrot 3 B ist gleich Floridarot (Bd. V, 565). Lichtechter ist die ausnahmsweise mit Fluorchrom nachbehandelte Marke 5 BL, 1908, die auch gegen weiße Baumwolle walkecht ist. Die Marke 5 BD, 1913, läßt sich drucken und ist dann mit Rongalit-Zinkoxyd weiß ätzbar.
Ristenpart.

Säurebeständige Steine s. Tonwaren.

Säurechromfarbstoffe (Bayer) sind Chromentwicklungsfarbstoffe für die Wollechtfärberei und den Vigoureuxdruck.

Säurechromblau 3 G, R und BRN, 1909, FFB und FFR, 1910, 5 R, 1911. Säurechromgrün G, 1911. Säurechromgelb GL und -rot B, 1914, Säurechromschwarz RL, 1909, N, 1911, Säurechromviolett B, 1910, R, 1914.
Ristenpart.

Säurefarbstoffe dienen zum Färben von Wolle in Tönen mittlerer Echtheit.

Säureblau B (Sandoz), 1895 von STEINER erfunden, ist die Sulfosäure eines Diphenylnaphthylmethanfarbstoffs. Die Marke BB (BASF), 1912, ist leicht löslich und dient der Apparatefärberei. Die Marke EG (Leonhardt) ist gleich Erioglaucin (Bd. IV, 727). Die Marke G (t. Meer) gleich Acidolblau G (Bd. I, 153). Die Marke 6 G (Cassella) gleich Cyanol (Bd. III, 593). Die Marke RBF (Ciba), 1914, gibt ein sehr klares Blau.

Säurebraun (Wülfig), G (t. Meer) ist gleich Acidolbraun G (Bd. I, 153).

Säurecyanin B, BD, BF, G, GD, GF, 1908, BFL, BL, GFL, 1910 (Agfa), färben gut gleich und eignen sich für die Stückfärberei vom lebhaften Mittelblau bis zum gedeckten Marineblau. Ihre gute Waschechtheit befähigt sie auch zum Färben von Strickgarnen

Säurefuchsin (Bayer, Cassella, Wülfig), B (Kalle, M. L. B.), G (M. L. B., t. Meer), NS (Griesheim), O (Leonhardt, M. L. B.), S (Agfa) ist gleich Fuchsin S (Bd. V, 591).

Säuregelb (*Griesheim*), G, R (*Agfa*), CH, G, R, T, TD (*Leonhardt*) ist gleich Echtgelb (Bd. IV, 291). Die Marke AT (*Cassella*) ist gleich Echtwollgelb (Bd. IV, 295); D extra, DMP (*Agfa*), kryst. (*Cassella*) gleich Neugelb extra (Bd. VIII, 479); die Marke GG (*Griesheim*) entsteht durch Sulfurierung von Metanilgelb (Bd. VIII, 81) und ist weniger rotstichig und säureempfindlich als dieses; RS (*Wülfiging*) ist gleich Akme gelb (Bd. I, 187).

Säuregrün (*Durand*, *Leonhardt*) BB extra, BBN extra, 2 B, 3 B, 6 B (*Bayer*), extra konz. B (*Cassella*), GB (*BASF*), M (*M. L. B.*), O bläulich, B extra (*Ciba*) ist gleich Acidolgrün B (Bd. I, 153). Die Marke 2 BG extra konz. (*t. Meer*) ist gleich Guineagrün B (Bd. VI, 383); D konz. (*M. L. B.*), extra (*Wülfiging*), extra konz. 5 G, H (*Cassella*), F extra, GB extra, GG extra (*Bayer*), G (*Kalle*), G, 2 G, 3 G, 4 G (*t. Meer*), GGO, GO (*Griesheim*), GW (*Wülfiging*), O gelblich, G extra (*Ciba*), OOB. (*BASF*) ist gleich Guineagrün 2 G (Bd. VI, 383). Die Marke 6 G extra (*Bayer*), 1913, ist sehr ausgiebig, leicht löslich und für Wolldruck geeignet. Die Marke GU (*M. L. B.*), 1914, ist sehr lebhaft im Ton, färbt gut gleich und eignet sich für direkten und Ätzdruck auf Wolle.

Säuremarineblau A (*Cassella*), 1904, BL, 3 BL, 1906, und GL, RL, 1911 (*Kalle*) sind Azofarbstoffe, die gut gleich färben.

Säuremarron O (*M. L. B.*) ist eine unreine Sorte von Fuchsin S (Bd. V, 591).

Säureorange (*Geigy*) ist gleich Goldorange (Bd. VI, 355).

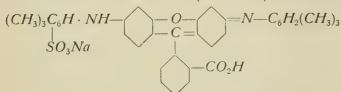
Säurepatentschwarz B, S und T (*Kalle*), 1908, sind sehr ergiebig, gut löslich, licht-, wasch- und dekaturecht und lassen Baumwolleffekte weiß.

Säurephosphin CL und GO (*Ciba*) dienen hauptsächlich für Leder, seltener für Seide.

Säureponceau (*Durand*, *Sandoz*) ist gleich Echtsäureponceau (Bd. IV, 294).

Säurerhodamin R, 3 R sind gut waschechte Rosa, auch für Woll- und Seidendruck geeignet.

Säurerosamin A (*M. L. B.*) ist der nach *D. R. P.* 67844 durch Einwirkung von Mesidin auf Fluoresceinchlorid und nachfolgende Sulfurierung dargestellte Pyroninfarbstoff.

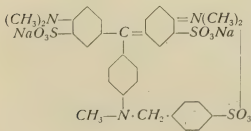


Säurerot C, CO (*Leonhardt*) sind Azofarbstoffe.

Säurerubin ist gleich Fuchsin S (Bd. V, 591).

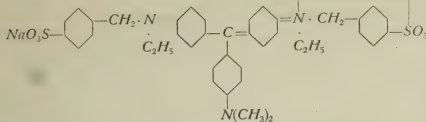
Säurerubins 16622 (*Leonhardt*), HA (*Ciba*) ist gleich Agalmaschwarz (Bd. I, 169); 5 B, BR (*t. Meer*) ist gleich Acidolschwarz 5 B (Bd. I, 154). NN (*Ciba*) ist gleich Naphthylaminschwarz D (Bd. VIII, 364). Weitere Marken sind: B, 2 B (*Agfa*), 4 BNN, D, G, HAS, N 4 B, DK und MS (*Ciba*), 4 BL, LD, 5 B, 8 B, FL (*Bayer*), C (*Sandoz*), 1909.

Säureviolett 5 B (*Bayer*), 4 B extra (*Bayer*, *Cassella*), 4 BC (*BASF*), 4 BS (*Leonhardt*), 5 B (*Bayer*), 6 B (*t. Meer*) ist gleich Formylviolett (Bd. V, 587); 4 BN (*BASF*, *Ciba*), 6 B (*Bayer*), 7 B (*Leonhardt*), N

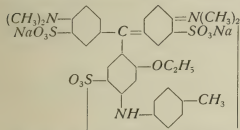


(*M. L. B.*) ist der 1883 zuerst von SCHMALZIGANG nach *D. R. P.* 27789 durch Sulfurierung des aus Tetramethyldiaminobenzophenonchlorid und Benzylmethylanilin erhaltenen Pentamethylbenzylprosanilins und von HASSENKAMP nach *D. R. P.* 31509 durch Oxydation der Pentamethylbenzyl-p-

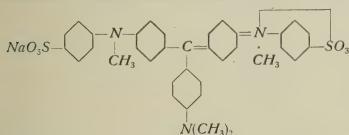
leukanilinsulfosäure dargestellte Triphenylmethanfarbstoff. 6 B (*Agfa, Bayer*) ist der 1889 von SCHULTZ und ZIEROLD erfundene Triphenylmethanfarbstoff. Er wird nach *D. R. P.* 50782 durch Oxydation des Kondensationsprodukts von Dimethyl-



aminobenzaldehyd mit Äthylbenzylanilinsulfosäure dargestellt. 6 BN (*BASF, Ciba, M. L. B.*), 6 BNO (*Ciba*) ist der 1891 von MÜLLER erfundene Triphenylmethanfarbstoff. Er wird nach *D. R. P.* 62539 durch Sulfurierung des Kondensationsprodukts aus Tetramethyldiaminobenzophenon und p-Tolyl-m-äthoxyphenylamin dargestellt. 7 BN (*M. L. B.*) ist der 1885 von FUCHS und HÖRMANN erfundene Triphenylmethan-



farbstoff. Er wird nach *D. R. P.* 34463 durch Kondensation von Dimethyl-p-aminobenzoylchlorid mit Methyldiphenyl-



aminsulfosäure dargestellt. 7B (*BASF, Ciba*) ist der 1884 von MÜLLER erfundene Triphenylmethanfarbstoff. Er wird nach *D. R. P.* 34463 durch Sulfurierung des Kondensationsprodukts von Diäthyl-p-aminobenzoylchlorid mit Methyldiphenylamin dargestellt. 4 RS (*M. L. B.*) ist der 1877 von CARO erfundene Triphenylmethanfarbstoff. Er wird nach *D. R. P.* 2096 durch Sulfurierung von Dimethylfuchsin dargestellt.

Neuere Marken sind: Säureviolett 4 BS und 10 BS (*Leonhardt*), 1908, gut gleich färbend und, nachgechromt, walkecht. RN (*Geigy*), 1910, auch neutral ziehend und zum Abtönen von Chromierungsfarben geeignet. CBB, C 6 B und C 10 B (*BASF*) und 7 BN (*Bayer*), 1912, leicht löslich, für Apparatefärberei, auch neutral ziehend, gut waschecht, daher für Strickgarne zu gebrauchen. 6 BN, supra (*Geigy*), 1914, Wollseide seitengleich färbend.

Säurewalkschwarz C (*Cassella*), 1914, dient hauptsächlich für lose Wolle und Haare für Hutmelangen, ferner für Strickgarne. Die Echtheit wird durch Nachchromen erhöht.

Ristenpart.

Säurefeste Anstriche sind Lacke (s. Bd. VII, 406), die neben harten Harzen (Bernstein, Schellack) Wachs, Paraffin, Kautschuk, in erster Linie Teer und Asphalt enthalten. Die letzteren Substanzen sind absolut säurebeständig, aber tief dunkel gefärbt. Die helleren Anstrichfarben, zu denen auch Siderosthen und Preolit zu zählen ist, enthalten Zusätze von säurebeständigen Erdfarben, wie Schwerspat, Ocker, Kobaltblau, und entsprechend weniger Asphalt.

Ullmann.

Säurefeste Bronze. Verschiedene Kupferlegierungen meist etwas komplizierterer Zusammensetzung sollen sich durch besondere chemische Widerstandsfähigkeit, vor allem auch gegen Säuren, auszeichnen. Nach KAISER enthält eine säurefeste Bronze 82 % Kupfer, 8 % Zinn, 8 % Blei, 2 % Zink. Ferner werden Zusätze von Nickel oder Aluminium zu Kupfer als den Korrosionswiderstand besonders fördernd bezeichnet. Aluminiumbronze mit 10 % Aluminium wird z. B. auch als „Säurebronze“ genannt. Gegenüber den vielfachen Anpreisungen derartiger Legierungen ist im allgemeinen Vorsicht geboten; jedenfalls sollte in allen Fällen das Material auf seine Widerstandsfähigkeit unter den betreffenden Verhältnissen geprüft werden. *E. H. Schulz.*

Säureheber (Heber) sind Vorrichtungen zum Leeren von Gefäßen unter Einschaltung eines Umweges, in dem die Flüssigkeit gehoben wird. Sie bestehen aus 2 miteinander verbundenen Schenkeln, von denen der eine in die Flüssigkeit eintaucht und der andere den Abfluß bildet. Die Abflußmenge hängt von dem Niveauunterschied zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und dem Austrittsende ab.

Die 2schenkligen Heber besitzen die Eigenschaft, die Flüssigkeit über die Wand emporzuheben, und machen daher deren Anbohrung unnötig. Sie können leicht in die Behälter eingetaucht oder aus ihnen herausgenommen werden. Im Gegensatz hierzu sind die einschenkligen (zentriscen) Heber im Boden (Abb. 15) oder der Seitenwand befestigt. Sie bestehen aus einem Rohr, welches mit einer oben geschlossenen Hülse bedeckt ist. Die Flüssigkeit steigt zwischen dem Rohr und der Hülse nach oben und fällt innerhalb des Rohres zum Austrittsende zu. Vor der direkten Abführung der Flüssigkeit aus den Behältern zeichnet sich der Heber dadurch aus, daß er kein besonderes Absperrorgan erfordert; denn die Flüssigkeit fließt nur, solange beide Schenkel angefüllt sind, hört dagegen sofort auf, wenn Luft die Flüssigkeit beider Schenkel trennt. Hieraus ergibt sich, daß der Heber mit Flüssigkeit vollständig gefüllt werden muß, wenn er in Tätigkeit gesetzt werden soll.

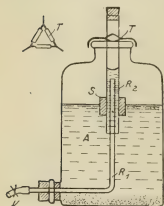


Abb. 15. Zentrischer Heber mit Schwimmer. R_1 Heberrohr; R_2 Hülse; S Schwimmer; T Halter für Hülse; V Quetschhahn.

Diese einfach erscheinende Operation stößt jedoch auf verschiedene Schwierigkeiten. Man hat sie in der Weise überwunden, daß man den Heber angießt, ansaugt oder andrückt, oder den Flüssigkeitsstand erhöht.

I. Das Angießen des 2schenkligen Hebers kann in der Weise bewirkt werden, daß der Heber aus der Flüssigkeit herausgenommen und umgekehrt hingestellt wird. Man gießt von der Flüssigkeit so viel hinein, bis der kürzere Schenkel gefüllt ist, und verschließt ihn durch einen Stopfen, Kappe od. dgl.; sodann gießt man den längeren Schenkel voll, schließt das offene Ende ebenfalls mit einem Stopfen oder Hahn ab und stellt den Heber mit den Rohrenden in den Behälter. Zuerst entfernt man den Verschluß des kürzeren Schenkels, dann den des längeren, und sofort tritt der Heber in Tätigkeit, indem die längere Flüssigkeitssäule die kürzere nachzieht und etwaige Luftblasen mitreißt. Da diese Methode des Angießens die Herausnahme des Hebers bedingt, die namentlich bei zerbrechlichem Material und längeren Leitungen erschwert ist, so hat man einfachere Methoden ersonnen. Sind beide Rohrenden mit Verschlüssen versehen, die aber bequem zu entfernen sind, z. B. der in die Flüssigkeit eintauchende kürzere Schenkel mit einem Konus, der durch eine Stange bedient werden kann, und der freiere längere Schenkel mit einem Hahn, so kann durch ein verschließbares, oberhalb des Hahnes mündendes und bis über die Heberkuppe sich erstreckendes Trichterrohr der längere Schenkel mit der

Flüssigkeit gefüllt werden, bis diese zum kürzeren überläuft. Ist der Höhenunterschied zwischen dem Flüssigkeitsniveau und der höchsten Erhebung des Hebers, der Kuppe, nicht zu groß, so beginnt der Heber zu laufen, sowie der Abflußhahn geöffnet wird. Günstiger ist es, den Füllstutzen in die Kuppe des Hebers zu verlegen, weil dann durch ihn die abgeschlossene Luft entweichen kann. Doch bleibt die Luft im kürzeren Schenkel eingeschlossen, falls dieser nicht am unteren Ende vorübergehend abgeschlossen wird. Zum Eingießen bedient man sich eines Trichters, dessen Verbindung nach dem Anfüllen unterbrochen wird, oder besser einer mit dem Stutzen fest verbundenen, umgekehrt aufgesetzten gefüllten Flasche. Diese entleert sich in die beiden Heberschenkel, während, falls der Füllstutzen nicht zu eng ist, gleichzeitig die Luft im oberen Teil der Flasche sich ansammelt. Diese in Fabriken viel benutzte Vorrichtung hat den Vorzug, daß durch den Flüssigkeitsstand der Flasche eine Kontrolle für das tadellose Funktionieren des Hebers gegeben ist; solange nämlich Flüssigkeit in der Flasche sichtbar ist, ist der Heber gefüllt. Selbstverständlich kann durch Einschaltung eines Hahnes zwischen Flasche und Heber und durch einen besonderen absperrbaren Füllstutzen der Flasche eine Nachfüllung stattfinden. Das freie Ende des Hebers muß beim Angießen geschlossen sein. Gewöhnlich ist es mit einem Hahn versehen, welcher zur Regelung der Abflußmenge dient. Soll der Heber nur zeitweilig gebraucht werden, ohne daß er entleert wird, so biegt man die beiden Schenkelenden gleich hoch nach oben, damit keine Luft eintreten kann, und hebt ihn mit einer Rolle oder sonstigen Vorrichtung aus der Flüssigkeit heraus. Er beginnt sofort wieder zu fließen, wenn er in die Flüssigkeit eingetaucht wird. An Stelle der Umbiegungen zieht man Schuhe vor, d. s. kleine, oben offene Schalen (s. Schwefelsäure, Abb. 99), welche mit den Heberenden verbunden sind. Diese halten eine etwas größere Flüssigkeitsmenge und erschweren daher den Luftzutritt.

POLLITZ (*D. R. P.* 329110) schlägt zur bequemen Füllung des Hebers einen Eintauchschenkel vor, welcher mit einem trichterförmigen Aufsatz versehen ist. Der Trichter sowie das untere Eintrittsende des Schenkels können durch Konusse abgeschlossen werden. Sie sind mit einer Stange verbunden, welche den einen oder den andern Konus schließt bzw. öffnet. Ist der untere Konus geschlossen, so kann durch den oberen Flüssigkeit in den Heber eingefüllt werden. Wird sodann der obere Konus geschlossen, so wird das untere Ende freigegeben, und die Heberung kann beginnen. CHEMISCHE FABRIK KALK (*D. R. P.* 312641) sieht eine besondere Füllkammer vor, welche durch einen Nebenheber gespeist wird. Ein besonderes Entlüftungsrohr macht den Heber besonders zum Gebrauch von Flüssigkeiten geeignet, welche Gase entwickeln, z. B. nitrose Säuren oder Äther.

II. Die Ansaugung des Hebers läßt sich, falls Wasser in Frage kommt, durch Verbindung des Austrittsschenkels mit einem Vakuum bewirken, welches natürlich abgesperrt werden muß, sowie die Flüssigkeit an das Austrittsende gelangt. Mündet das Austrittsende in einen verschließbaren Behälter, so kann dieser mit dem Vakuum verbunden werden. Die Verbindung muß unterbrochen werden, wenn der Behälter gefüllt ist. Durch Anschaltung einer Sicherheitskugel mit Ventilschwimmer oberhalb des verschlossenen Heberaustritts wird das Ansaugen erleichtert und auch für gesundheitsschädliche Flüssigkeiten ermöglicht, da die Kugel die übertretende Flüssigkeit aufnimmt und durch den Ventilschwimmer von der Saugleitung absperrt. Am Austrittsende die Flüssigkeit anzusaugen, führt jedoch nur dann zur Heberung, wenn die Flüssigkeit den gesamten Querschnitt des Hebers anfüllt, u. zw. nicht nur an der Übergangsstelle vom aufsteigenden Schenkel zum absteigenden, sondern vor allen Dingen diesen selbst. Hierzu gehört ein kräftiges Vakuum. Dagegen kann man bereits mit einem schwächeren auskommen, wenn man die Ansaugung im höchsten Punkt des Hebers vornimmt, natürlich während das Austrittsende abgeschlossen ist. Die Flüssigkeit steigt auf der Gefäßseite an, steigt dann über den höchsten Punkt

hinweg in den andern über, füllt auch diesen an, bis sie in den Saugstutzen übertritt. Diesen versieht man meist mit einer bzw. mehreren Kugeln oder einem größeren Gefäß, an dessen Flüssigkeitsstand man wie bei der früher angegebenen Füllflasche eine Kontrolle für die Heberung besitzt. Der Saugstutzen wird durch einen Hahn, Gummiklemmvorrichtung od. dgl. abgesperrt, damit die Ansaugung fortgesetzt werden kann, falls in den Heber Luft eintritt oder sich Gase bilden, welche die Heberung beeinträchtigen. Bei allen Hebern empfiehlt es sich, im oberen Teile ein Glasrohr oder ein Glasgefäß anzubringen, besonders wenn mit Entwicklung von Gasen oder mit Undichtigkeiten der Flanschverbindungen u. dgl. zu rechnen ist. Die Ansaugung kann durch Verbindung mit einem luftverdünnten Raum, durch Wasserstrahlpumpen, Dampfexhaustoren oder durch Saugflaschen erfolgen. Abb. 16a zeigt einen Heber mit Ansaugerohr. Bei Abb. 16b ist das Ausflußrohr als Injektor ausgebildet, in den bei *a* so lange Luft eingeblasen wird, bis der Heber anspricht.

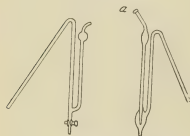


Abb. 16 a. Abb. 16 b.
Säureheber.

Agfa (D. R. P. 258 341) benutzt einen Doppelaspirator, welcher durch einfache Umkehrung eine saugende Wirkung ausübt. Die Druckluftleitungen in den Fabriken können ebenfalls zur Erzeugung eines Vakuums benutzt werden, wenn man die Druckluft einem hierfür geeigneten Exhaustor zuführt. Für viele Zwecke empfiehlt es sich, einen Gummisaugball zu benutzen, dessen Elastizität durch Stahlfedern erhöht wird, oder eine besondere Pumpvorrichtung mit Kolben.

III. Beim Andrücken des Hebers muß das Gefäß, in dem die Flüssigkeit enthalten ist, unter so großen Druck gesetzt werden, daß der volle Querschnitt des Hebers durch die aufsteigende Flüssigkeit eingenommen wird. Der Heber läuft dann weiter, auch wenn der Druck aufhört, und reißt etwaige Luftreste mit fort. Selbstverständlich wird die Heber-

leistung durch Fortdauer des Druckes vergrößert. Auch kann der Heberaustritt über das Flüssigkeitsniveau hinaus gehoben werden. Man nennt diese Heber Druckheber (s. Druckfässer, Bd. IV, 208; Pulsometer, Bd. IX, 255).

Die in erster Reihe für 2schenklige Heber angegebenen Vorrichtungen gelten auch für zentrische Heber. Sie können ebenfalls angegossen, angesaugt und mit Druck betrieben werden. Im ersten Fall wird der Füll- oder Saugstutzen auf die Hülse aufgesetzt, welche, falls sie nicht in der Decke oder an den Seitenwänden des Gefäßes gehalten wird, auf dem Gefäßboden aufruhet und daselbst Durchtrittsöffnungen besitzt. Der zentrische Heber hat gegenüber dem 2schenkligen den Vorzug, daß die Hülse leicht gehoben und gesenkt werden kann und daher die jeweilig ihren oberen und unteren Rand berührende Flüssigkeitsschicht ansaugt. Soll die Abheberung unmittelbar unter der Flüssigkeitsoberfläche erfolgen, so kann die Hülse mit einer Schwimmvorrichtung ausgestattet werden, wie sie z. B. von STRELL (*Ch. Apparatur* 1916, 110) beschrieben ist (Abb. 15). Will man den gleichen Effekt mit einem 2schenkligen Heber erreichen, so muß das Eintauchrohr durch ein Scharnier oder ein Schlauchstück beweglich gemacht, ev. mit einer Schwimmkugel versehen werden. Diese Heber werden besonders für Flüssigkeiten verwendet, welche von Niederschlägen abgezogen werden sollen. Bei 2schenkligen Hebern kann man auch die ganze Hebevorrichtung mit einem Schwimmer in der Weise verbinden, daß sie sich entsprechend dem Flüssigkeitsstande hebt oder senkt. Man erhält hierdurch einen vom Flüssigkeitsstande unabhängigen Niveauunterschied zwischen diesem und dem Austritt und daher gleichbleibende Ausflüßmengen. Solche Heberspeisungen finden besondere Verwendung für Berieselungszwecke.

IV. Die Heberung durch Ansteigen des Flüssigkeitsstandes vollzieht sich in der gleichen Weise, als wenn der Heber an der Eintrittsseite angedrückt

wird, d. h. die Flüssigkeit erhebt sich im Eintauchschenkel bis zum höchsten Punkte des Hebers und fließt dann in den andern Schenkel über. Doch ist ein wesentlicher Unterschied dadurch gegeben, daß das Ansteigen der Flüssigkeitssäule meist langsamer erfolgt und infolgedessen die vollständige Anfüllung des Heberquerschnitts erschwert wird. Die Flüssigkeit fließt somit oft nur in dem Maße aus dem Heberrohr ab, wie der Flüssigkeitsstand in dem Gefäß zunimmt. Man wendet verschiedene Hilfsmittel an, um die Heberung in Gang zu bringen. Da die Füllung umso schwerer vor sich geht, je größer der Querschnitt des Hebers ist, andererseits aber von dem Querschnitt die Heberungsgeschwindigkeit abhängt, sucht man bei 2schenkligen Hebern die lichte Höhe der Übergangsstelle vom Einflußschenkel zum Abflußschenkel zu verringern, indem man den Kreisquerschnitt in den elliptischen allmählich überleitet. Einen ähnlichen Effekt erlangt man durch Hilfsheber, d. s. engere, die beiden Heberschenkel unterhalb der Kuppe verbindende Rohre, welche bereits vor dem Erreichen des höchsten Niveaus in Wirksamkeit treten und so eingebaut sind, daß sie die Luft aus dem Heberraum mitreißen. Hierdurch wird eine Luftverdünnung geschaffen und somit allmählich der gesamte Heberquerschnitt mit Flüssigkeit gefüllt. Bei größeren Querschnitten kann der Hilfsheber durch einen noch engeren ergänzt werden und somit eine Reihe von ineinander arbeitenden Hilfshebern zur raschen Füllung selbst größerer Heberäume Verwendung finden. Bei den einschenkligigen Hebern erreicht man denselben Effekt durch Verringerung des Abstandes des Hülsendeckels von dem oberen Rande des Heberschenkels und durch allmähliche Vergrößerung des lichten Querschnitts des Abflußteiles. Es kann also das zentrale Rohr zylindrisch und die Hülse konisch mit Verbreiterung nach unten verlaufen oder das zentrale Rohr sich im oberen Teil konisch verbreitern und die Hülse zylindrisch gestaltet sein. Doch genügt diese Maßnahme meist nicht, um den Heber zu entlüften, namentlich wenn ein größerer Querschnitt in Frage kommt. Hierzu ist es erforderlich, dem Flüssigkeitsstrom eine saugende Wirkung zu geben, am einfachsten, indem man Wirbelungen erzeugt, welche eine Emulsion von Flüssigkeit und Luft herbeiführen. Hierzu dienen Stoßplatten und sonstige Widerstände, welche jedoch den Flüssigkeitsstrom nicht wesentlich beeinflussen dürfen. Ev. werden sie gelenkartig an der Heberwand in der Weise befestigt, daß sie zur Seite gedrückt werden, sowie der Flüssigkeitsstrom eine bestimmte Geschwindigkeit annimmt. Man kann auch durch rein mechanische Mittel den Eintritt der Hebertätigkeit begünstigen, indem man den Anstieg der Flüssigkeit beschleunigt, entweder durch einen Tauchkörper, der bei Erreichung eines gewissen Niveaus die Flüssigkeit hochtreibt, oder durch momentane Senkung der Heberkuppe. Bei den zentralschen Hebern läßt sich die Hebertätigkeit durch Anheben der Hülse oder Glocke einleiten. Hierdurch wird die Flüssigkeit bis über den Rohrrand gehoben und ergießt sich mit starkem Strahl, indem sie die darüberstehende Luft mitreißt (Glockenheber). Mitunter lagert man das Hebergefäß nach Art der Kippe und versieht es mit einem Gegengewicht, welches bei Erreichung eines gewissen Niveaus die Heberseite momentan senkt. Solche Apparate werden besonders für Meßapparate verwendet, wo die Kastenfüllung das Einheitsmaß bildet.

Das Baumaterial hängt von der Natur der Flüssigkeiten ab. Für chemische Zwecke wird besonders Eisen, Blei, Kupfer, Messing, Bronze, Steinzeug, Glas, Gummi (Weich- und Hartgummi) benutzt, oft eine Kombination mehrerer Materialien.

Die Heber finden in der chemischen Industrie vielseitige Verwendung, sowohl für zeitweilige wie für ständige Flüssigkeitsentnahme. Sie sind leicht zu montieren, da sie die Wandungen der Gefäße intakt lassen, was namentlich für Säurebehälter

wesentlich ist. Sie können daher bequem ein- und ausgebaut werden, falls die Reaktionsbedingungen der Prozesse eine Änderung erfahren, und erhöhen ferner die Betriebssicherheit außerordentlich, da sie ab- oder angestellt werden können ohne Zuhilfenahme von Drosselungsorganen, wie Ventile, Hähne u. s. w., die häufig versagen und wieder besondere Absperrungen erfordern, wenn sie repariert werden müssen. Man benutzt Heber zum Leeren von großen Behältern und kann je nach der Eintauchtiefe klare oder trübe Flüssigkeit entnehmen. Bei Behältern, Fässern, Ballons, Flaschen sind die Heber sehr geeignet zum Abfüllen in kleinere Gefäße sowie zum Überfüllen, ohne daß sie von ihrem Standplatz aus gehoben, gekippt oder bewegt zu werden brauchen.

Kostspielige, ätzende und sonstwie gesundheitsschädliche Flüssigkeiten werden durch Heber gefahrlos umgefüllt und, falls der Heber abgestellt ist, z. B. durch Einlassen von Luft in den oberen Stutzen, gegen Verluste gesichert. Ein besonderes Verwendungsgebiet bilden die Meßvorrichtungen mit Heberbetätigung sowie Säureverteiler (s. d. Bd. X, 45; s. auch Essig, Bd. IV, 745).

Literatur: KAUSCH, *Ch. Apparatur* 1920, 105 ff. — LUNGE, *Handbuch der Schwefelsäurefabrikation*, 1916.

Säuren. Säuren sind Verbindungen, welche in Lösung das Wasserstoffion H^+ abspalten. Sie bilden mit Basen (Bd. II, 185) Salze. Die Lösung einer Säure ist umso stärker sauer, je größer die Konzentration der Wasserstoffionen ist. Ein Maß für die Stärke einer Säure bietet die Affinitätskonstante (Bd. I, 168). *Arndt.*

Säuretürme nennt man in der chemischen Industrie im Verhältnis zu ihrer Grundfläche hohe Räume, in denen Säuren hergestellt oder verarbeitet werden. Hierbei treten Gase mit Gasen, oft in Gegenwart fester oder flüssiger Körper, in Reaktion oder Gase mit festen oder flüssigen Körpern oder Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten, u. zw. in möglichst weitgehender Zerteilung unter Benutzung von „Oberflächenreaktionen“. Die Turmräume haben quadratischen, rechteckigen, vieleckigen, kreisrunden, elliptischen, mitunter auch ringförmigen Querschnitt, die Höhe beträgt das 2–10fache der Breite, ohne sich gerade eng an diese Zahlen zu halten. Der Boden wird, soweit er zur Aufspeicherung von sich kondensierenden oder zirkulierenden Flüssigkeiten dient, oft unabhängig von den Seitenwänden gebaut und mit einem Schuh versehen, in jedem Falle erhält er aber einen Abfluß für die Flüssigkeit, während der Gasstutzen meist in den untersten Teil der Seitenwand verlegt wird. Die Seitenwand ruht auf dem Boden auf oder wird etagenweise aufgehängt je nach dem Baumaterial, aus dem sie besteht. Die Decke wird mit der Seitenwand fest verbunden oder leicht abnehmbar gemacht, ev. ruht sie in einem Flüssigkeitsverschluß. Sie trägt die Zuführung der Flüssigkeit und deren Verteilung auf den gesamten Turmquerschnitt, meist jedoch nicht den Gasstutzen, der vorteilhaft im oberen Teile der Seitenwand untergebracht wird.

Die Detailausführung richtet sich nach dem Baumaterial, und dieses wieder ist von der Natur der in Frage kommenden Säuren abhängig. Für Schwefelsäure (s. d.) dient gewöhnlich Bleiblech in Dicken von 3–10 mm, je nach der Stärke und Temperatur. Das Blei wird für die Wandung zu einzelnen Zylindern zusammengelötet, die auf einem äußeren Gerüst für sich gelagert und mit ihren Rändern verlötet sind. Das Gerüst besteht aus Holz oder Eisen, soll aber möglichst bequemen Zutritt zu allen Stellen gewähren, um im Falle von Undichtigkeiten nicht zu behindern. Der Boden ruht auf einer gut fundierten ebenen Fläche aus Holz, Stein oder Zement und wird gegen etwaige Säureverschüttung noch besonders gesichert. Man belegt ihn hierzu mit einer eigenen Bleiplatte oder überzieht ihn mit säureundurchlässigem

Material, z. B. dickem Teer, Säureschutzbelag od. dgl., in jedem Falle aber mit einer Abführung z. B. in ein besonderes Gefäß, um das Fundament zu schützen. Ist Verstopfung des Ablaufs durch Flugstaub, Schlamm, Krusten zu befürchten, so wird an Stelle eines einzigen Ablaufes ein Lochrand benutzt, der mit einem Auffangebehälter — „Schuh“ — in Verbindung steht, oder man versieht den Ablauf mit Durchstoßvorrichtung oder bringt einen Flüssigkeitsstand im Boden an. Kommt starke oder heiße Säure in Betracht, so genügt das Blei nicht, sondern muß mit säure- und hitzewiderstandsfähigen Steinen belegt werden. Hierzu dienen klinker- oder schamotteartige Materialien, meist in Form der Normalsteine, doch auch mit genauerer Anpassung an die Wandung. Der Wandschutz wird meist ohne Verwendung eines Kittes, doch unter Bildung möglichst kleiner Fugen verlegt; diese setzen sich gewöhnlich mit feinem Schlamm aus und bilden somit genügenden Schutz vor Korrosionen. Besonders gut muß die Bodenfläche geschützt sein, wozu aber das einfache Belegen mit den erwähnten Steinen meist ausreicht, ev. in 2 gegeneinander versetzten Schichten. Da der Wandschutz in hohem Grade mit der Temperatur der Säuren zusammenhängt, so kann er im oberen Teile der Türme verringert, also schwächer gehalten werden. Die Turmdecke wird von Balken oder Schienen getragen, die auf dem Turmgerüst aufrufen. Soll sie gleichzeitig Säureverteilungsvorrichtungen aufnehmen (s. Säureverteiler, Bd. X, 45), so muß natürlich darauf Rücksicht genommen werden. In dieser Weise sind die Glover-, Gay-Lussac- und Zwischentürme der Schwefelsäurefabrikation konstruiert (s. Schwefelsäure). Infolge des hohen Bleipreises ist man vielfach dazu übergegangen, den Bleimantel fortzulassen und Wandungen aus säure- und hitzewiderstandsfähigen Steinen herzustellen, die mit säurefestem Kitt verfugt sind. Für nicht zu hohe Temperaturen haben sich die Steintürme ganz gut bewährt, doch bringen sie keine besondere Verbilligung, aber Erhöhung des Gewichts und der Grundfläche. Rationeller ist der Ersatz des Bleimantels durch Eisenbeton, dessen Innenfläche mit dünnen Steinplatten, meist in 2 gegeneinander versetzten Schichten, belegt wird. Für heiße Säuren wird Volviclava, deutsches Hartgestein, Sandstein, Granit, namentlich in letzter Zeit, in großen Mengen benutzt. Die Platten werden an den zusammenstoßenden Rändern mit Rillen versehen und diese mit Asbestschnüren, für schwächere Säuren auch mit Gummistreifen, ausgefüllt und mit Außenschrauben zusammengezogen. So entstehen 4- oder mehreckige Querschnitte, die aufeinandergesetzt werden. Solche Türme werden für Konzentrationszwecke, z. B. für Schwefelsäurekonzentration nach GAILLARD (s. Schwefelsäure), für Kondensation von Salzsäure und Salpetersäure (s. Bd. IX, 681, 707), in großen Mengen verwendet, überhaupt namentlich dort, wo große Turmquerschnitte erforderlich sind und Eisenmäntel mit Plattenbelag nicht genügende Zuverlässigkeit gewähren. So sind z. B. die großen nordischen Luftsalpetersäureanlagen mit Türmen aus Granitplatten (s. Bd. IX, 645) ausgerüstet. Für nicht zu große Türme und für gewöhnliche Temperaturen kann man auch Holzkästen oder Holzringe benutzen, die innen mit Steinen ausgelegt sind. Man zieht jedoch meist Türme aus Steinzeug vor, wie sie in der Salzsäure- und Salpetersäurefabrikation verwendet werden. Hier bestehen die einzelnen Turmteile aus Ringen mit Muffen, die mittels eines Dichtungsmittels miteinander verbunden werden. Herrscht größerer Druck oder Vakuum im Innern, so werden die Muffen durch Flanschverbindung mit gutem Erfolge ersetzt. Steinzeug wird höchstens bis 1,5 m lichtigem Durchmesser genommen, gewöhnlich nur bis 1,2 m, da die Spannung durch Temperatur oft zu unliebsamen Brüchen führt. Auch müssen die einzelnen Turmringe sorgfältig abgefangen werden, besonders wenn es sich um größere Lasten handelt. Selbstverständlich liegt dem nichts im Wege, auch aus Schmiede- oder

Guß Eisen die Turmwandungen zu nehmen, vorausgesetzt, daß die Säuren diese Materialien nicht angreifen. Namentlich hoch *konz.* und rauchende Schwefelsäure lassen sich gut in Eisentürmen behandeln. Für Salpetersäure ergibt Aluminium genügende Widerstandsfähigkeit, wenigstens bei bestimmten Konzentrationen. Auch die neuen säurefesten Eisenlegierungen, die siliciumhaltigen und der Chromnickelstahl, haben sich für verschiedene Prozesse gut eingeführt. Für schwache Säuren genügt oft Holz, entweder für sich oder mit besonderen Anstrichen und Tränkungen, natürlich unter Fernhaltung von Eisenteilen.

Die Säuretürme dienen, wie bereits oben angegeben, oft zur Ausführung von Oberflächenreaktionen. Hierzu müssen die reagierenden Medien einer möglichst weitgehenden Zerteilung unterworfen werden, damit die gegenseitige Berührung den höchsten Grad der Innigkeit erreicht. Für die Zerteilung der Flüssigkeiten bedient man sich der Füllkörper (Bd. V, 591) oder der Streudüsen (Bd. IV, 283). Im ersteren Fall erhält man ausgesetzte, im letzteren Falle leere Türme. Die Füllkörperzerteilung muß durch besondere Säureverteiler (s. Bd. X, 45) ergänzt werden. Welche Zerteilungsart in jedem einzelnen Fall zu wählen ist, ist bei den einzelnen Verwendungen nachzulesen. Nur so viel mag hier erwähnt werden, daß die Düsenzerstäubung größeren Druck bedingt und daß sich die Düsen bei nicht ganz reinen Flüssigkeiten leicht verstopfen. Allerdings kann man durch Düsenregler (Bd. IV, 288) eine gewisse Kontrolle ausüben, aber auch bei Füllkörpern ist es ratsam, die Mengen durch Flüssigkeitskontrollapparate (Bd. V, 576) unter ständiger Aufsicht zu halten. Ein wunder Punkt der Säuretürme ist die Schwierigkeit, genau bestimmte Temperaturgrenzen innezuhalten, besonders wenn es sich um große Querschnitte handelt (s. Kondensationsapparate, Bd. VII, 148). Man behilft sich gewöhnlich mit Verlegung der Temperiertvorrichtung in den Zu- oder Abfluß der Flüssigkeitsmenge und mit Vermehrung der Flüssigkeit in dem Maße, daß keine schädliche Temperaturerhöhung eintreten kann. Die Steigerung der Durchflußmenge ist auch dann von Nutzen, wenn die Flüssigkeit große Staub- bzw. Schlammengen mit sich führt, da diese hierdurch im Innern der Türme nicht zum Absetzen gelangen können. Natürlich kann man auch durch geeignete Füllkörper die Niederschlagung der Schlamnteilchen verhindern bzw. erschweren.

Die Flüssigkeiten der Säuretürme treten mit den Gasen gewöhnlich im Gegenstrom zusammen, d. h. die Flüssigkeiten treten oben ein und unten aus und die Gase umgekehrt. Doch läßt man öfter auch die Gase den gleichen Weg gehen, namentlich dann, wenn die Menge der Flüssigkeit im Überschuß genommen werden kann oder wenn Temperaturerhöhung den Gegenstrom erschwert. Wird die Flüssigkeitszerteilung durch Düsen bewirkt, so können diese am Boden oder an der Decke untergebracht sein und die Gase den gleichen oder entgegengesetzten Weg nehmen. Mitunter werden die Düsen an den Wänden angebracht und die Gase gezwungen, mehrere Male hintereinander die Zerstäubungsschichten zu durchschreiten. Auch kann durch wiederholte Zerstäubung der herabfließenden Säure eine stufenförmige Einwirkung herbeigeführt werden.

Die Verwendung der Säuretürme in der chemischen Industrie ist sehr vielseitig. Wie bereits angegeben worden ist, bedient sich die Schwefelsäurefabrikation der Glover- und Gay-Lussac-Türme, der Reaktionstürme und der Zwischentürme, ja in der letzten Zeit sogar vielfach unter Wegfall der bekannten Bleikammern allein der Türme. Die Salpetersäurefabrikation ist auf Türme bei der Kondensation, Konzentration und Wiedergewinnung der Salpetersäuregase mannigfacher Zusammensetzung angewiesen, mag es sich um die Gewinnung aus Luft, aus Ammoniak-

oxydation oder aus Salpetersalzen handeln. In der Salzsäuredarstellung dienen Türme zur Kondensation und Verstärkung der Säure. Es kommt aber noch eine große Anzahl von Prozessen in Betracht, wo Gase aus Röst-, Oxydations- und Reduktionsprozessen von den entstehenden sauren Bestandteilen befreit werden müssen, sei es daß diese einen Marktwert aufweisen oder gesundheitsschädliche Wirkung haben. So wird Arsen, Flußsäure, Brom, Jod, Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd, Essigsäure gewonnen, durch Bespülen mit alkalischen Lösungen Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, schweflige Säure, salpetrige Säure u. s. w. Die Säuretürme dienen ferner zum Erhitzen oder Kühlen von Gasen oder Flüssigkeiten, indem ihnen heiße oder kalte Flüssigkeiten oder Gase entgegengeführt werden. Da die Berührung eine unmittelbare ist und der Gegenstrom gut ausgenutzt wird, kann man mit einer guten Wirkung rechnen, wozu noch kommt, daß gleichzeitig eine Auswaschung stattfindet, wenn die Möglichkeit hierzu vorliegt. Für Reinigungszwecke eignen sich nämlich die Säuretürme in besonders hohem Maße. Sie werden daher bei vielen Industrien als Endtürme verwendet, um die für die Fabrikation nicht weiter verwendbaren schädlichen Bestandteile von der Umgebung fernzuhalten, ev. sogar so weit zu konzentrieren, daß die weitere Verarbeitung sich lohnt. Die Konzentration kann durch Anreicherung der zu absorbierenden Bestandteile erfolgen, aber auch durch Fortführung (Verdunstung) von Flüssigkeit durch den Gasstrom, namentlich wenn er höhere Temperatur besitzt. Für Konzentrationszwecke sind Säuretürme sehr geeignet, da sie eine intensive Wärmeübertragung ergeben und keine besonders säurefesten Wandungen erfordern; denn der Konzentrationsprozeß geht unmittelbar an der Berührungsoberfläche vor sich. Aus dem gleichen Grunde lassen sich Fraktionierungen z. B. bei der Salpetersäuredarstellung glatt durchführen.

Literatur: LUNGE, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, 1916.

H. Rabe.

Säureverteiler sind Vorrichtungen zur gleichmäßigen Berieselung von Säuretürmen oder -kästen. Sie zerlegen die zugeführte Flüssigkeit in möglichst viele gleichmäßige Teile, welche sie der zu berieselnden Fläche zuführen. Man unterscheidet Säureverteiler mit festen Teilen und Säureverteiler mit beweglichen Teilen.

A. Säureverteiler mit festen Teilen wirken entweder durch Adhäsion, Überlauf, Durchlauf oder durch Stoßkraft.

1. Bei der Adhäsionsverteilung wird der über eine Fläche fließende Strahl ausgebreitet unter gleichzeitiger Verringerung seiner Geschwindigkeit. Die Verbreiterung des Strahles hängt von der Größe der Fläche ab, welche der Berieselung dargeboten wird, sowie von der Entfernung von dem Auflaufpunkt zur Abtropffläche. Besonders günstig ist die Zuführung des Flüssigkeitsstrahles zur Kuppe einer Konus- oder Kugelfläche. Erfolgt das Auftreffen axial, so kann man eine sehr gleichmäßige Verteilung nach dem Ablaufrand erhalten. Ist dieser gezackt, so gewinnt man so viel Teilströme, wie Zacken vorhanden sind. Die Teilströme können wieder über konische oder runde Verteilungsflächen geleitet werden, und so entsteht eine beliebige große Unterteilung, welche den ursprünglich vollen Strahl in einzelne Tropfen zerlegt, die eine regenförmige Berieselung schaffen. Allerdings setzt diese sehr einfache Verteilung voraus, daß die Flächen ständig glatt bleiben und vor allen Dingen frei von Absätzen, da sonst die Flüssigkeit gezwungen wird, sich auf Kosten der gleichmäßigen Verteilung bequemere Wege zu suchen. Ferner ist eine gewisse Höhe erforderlich, um die Flüssigkeit zu den einzelnen Flächenverteilern überzuleiten. Es muß endlich die dauernde Zuführung zu den einzelnen Kuppen gewährleistet sein.

Im andern Falle entstehen Unregelmäßigkeiten. Mit dieser leicht übersichtlichen Verteilung ist im Prinzip identisch die Verteilung durch aufgeschichtete Körper wie Steine von regelmäßiger und unregelmäßiger Form, Koks, Lava, Quarz oder von porösen Materialien, wie Schamotte, Kieselgur, Asbestfaser oder Gewebe etc.

Je größer der Abstand des Flüssigkeitsauflaufs von der Abtropfstelle ist, umso gleichmäßigere Verteilung wird erhalten. Sie kann ev. bis zur Zerteilung des vollen Flüssigkeitsstrahls in feine Tröpfchen gehen, welche selbst weit ausgedehnte Flächen gleichmäßig benetzen. Allerdings ist auch hier Hauptbedingung, daß die Flüssigkeiten frei von Absätzen sind, damit die Berieselungsflächen ihre ursprüngliche Verteilungsfähigkeit behalten. Die Menge der Flüssigkeit spielt hierbei eine geringere Rolle, wenn durch Stoßabfangevorrichtungen wie Platten oder Drosselungen das Voraneilen von Teilen verhindert wird. *Bayer (D. R. P. 241 767)* schlägt Platten, welche mit porösem Material bedeckt sind oder aus porösem Material bestehen und besondere Abtropfstutzen besitzen, für die gleichmäßige Verteilung beliebig gestalteter Berieselungsflächen vor. Vielfach ist es üblich, die Füllkörper (Bd. V, 591) mit einer

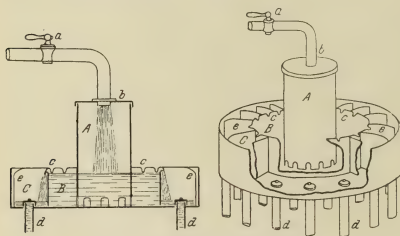


Abb. 17. Zentrischer Überlaufverteiler.

Schicht aus Koks oder anderem oberflächenreichen, nicht zu grobkörnigem Material zu bedecken, um hierdurch feinere, eingehendere Verteilung zu erwirken. Die Füllkörper an sich tragen ebenfalls zur Verteilung bei; jedoch ist eine gewisse Höhe zur Verteilung erforderlich, welche natürlich für die allgemeine Reaktion zwischen Flüssigkeiten und Gasen zum größten Teil verloren geht.

II. Überlaufverteilung beruht auf dem bekannten physikalischen Gesetz, daß die Abflußmenge vom Niveauunterschied abhängig ist. Abb. 17 zeigt die für Säuretürme gebräuchliche zentrische Überlaufsverteilung im senkrechten Schnitt und in der Ansicht mit teilweise ausgebrochenen Wänden.

Der Flüssigkeitsstrahl, durch den Hahn *a* geregelt, tritt durch die Platte *b* in einen Zylinder *A* ein, von dort durch Auskerbungen in das zylindrische Gefäß *B*, welches am Rand Überlaufsschnauzen *c* besitzt, die in einen Außenring münden, der durch radiale Scheidewände *e* in Einzelbehälter *C* zerfällt. Von dort treten die Flüssigkeitsteile über Verschlußkappen in die Ableitungen *d* über, die mit den im Turm gleichmäßig verteilten Ablaufstellen in Verbindung stehen. Die Überlaufsschnauzen *c* stehen im gleichen Niveau. Daher wird der Flüssigkeitsstrahl, welcher innerhalb des Zylinders *A* sich beruhigt, in so viele Teile geteilt, wie Überläufe vorhanden sind.

Der Verteiler ist leicht zugänglich und daher in seiner Wirkung ständig zu kontrollieren; die Überläufe *c* müssen genau gleiche Form besitzen, damit die Verteilung unabhängig von der Einlaufmenge ist. Liegen die Ableitungen *d* oberhalb der Turmdecke, so können ihre Eintrittsstellen erhaben oder vertieft mit ihr direkt verbunden oder die Leitungen durch entsprechende Biegung als Flüssigkeitsverschlüsse ausgebildet werden. Im allgemeinen ist die abgebildete Ausführung vorzuziehen, falls die Ableitungen mit Fall gelegt sind, da Verstopfungen durch nicht ganz reine Flüssigkeiten leichter zu beheben sind und im Fall des Versagens der einen Ableitung die Nachbarteile bedacht werden, vorausgesetzt, daß die Scheidewände niedriger sind als der Außenrand.

Da bei größeren Turmflächen die Ableitungen *d* größere Längen erhalten, hat man vielfach an Stelle des kreisförmigen Verteilers Verteilerrinnen (s. Schwefel-

säure, Abb. 110, S. 244) auf den Turmdecken aufgestellt, welche an ihren Längsseiten mit Ablaufschnauzen ausgerüstet sind. Doch leidet hierunter die Gleichmäßigkeit der Verteilung, da natürlich an der Einlaufstelle die Flüssigkeit höher steht als an der entgegengesetzten Seite. Allerdings kann man durch entsprechende Einstellung der Schnauzen eine gewisse Gleichmäßigkeit hervorbringen, jedoch ist diese in hohem Grade von der Flüssigkeitsmenge abhängig, also nur für konstanten Zufluß einigermaßen befriedigend zu erhalten. Die Verteilerrinnen werden meist mit zentrischen Verteilern oder weiteren Überlaufrinnen kombiniert, um die Verteilung gleichmäßiger durchzuführen. Werden diese Apparate aus Weichblei angefertigt, wie es in der Schwefelsäureindustrie üblich ist, so kann man durch nachträgliche Behandlung der Überlaufschnauzen etwa sich mit der Zeit ergebenden Ungleichmäßigkeiten nachhelfen.

Für Steinzeug dagegen, wie es bei der Salpeter- und Salzsäurefabrikation gebraucht wird, muß man das Niveau durch Heben oder Senken der ungleichförmig wirkenden Teile beeinflussen oder die zu tiefen Überläufe durch unangreifbares Material, wie Teer, Lehm od. dgl., korrigieren.

III. Die Durchlaufverteiler beruhen auf dem Prinzip der Brause. Sie enthalten also eine Bodenfläche mit Löchern bzw. Ablaufstutzen. Ist die Bodenfläche mit einem Rande versehen, dient sie also gleichzeitig als Kasten, so steht die Flüssigkeit, falls der Strahl durch Stauung beruhigt wird, an allen Stellen im gleichen Niveau, und sämtliche Ausflüsse werden daher gleichmäßig bedient, wenn sie gleich tief unter dem Niveau liegen und gleiche Reibungsverhältnisse besitzen. Die Abläufe können, falls sie gleiche Reibung besitzen, entweder direkt in die Türme eingeführt werden, oder sie münden in offene Trichter, welche sie zu den Abtropfstellen hinführen. Im ersteren Fall müssen die Verteilerrohre gleich lang und möglichst gleichmäßig gelegt werden. Falls die Flüssigkeiten genügend rein sind, ist es vorzuziehen, die Ableitungen bei direkter Zuführung zum Turm mit Flüssigkeitsverschlüssen durch entsprechende Biegung zu versehen. Sind die Durchflußöffnungen sehr klein, so verstopfen sie sich leicht bzw. verändern die Durchtritte. Es ist daher vorzuziehen, möglichst große Öffnungen zu wählen und das Niveau über der Verteilerplatte möglichst niedrig zu halten. Man kann aber auch, was für viele Zwecke vorteilhafter ist, die Verteilerleitungen möglichst lang machen, weil hierdurch die Durchflußreibung erhöht wird. Die Durchlaufmenge hängt von dem Flüssigkeitsniveau ab, kann also in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Vielfach wird vorgezogen, größere Flüssigkeitsmengen zu nehmen, als für die Reaktion erforderlich ist, und einen Teil der vom Turm bzw. den Kästen abfließenden Flüssigkeit wiederholt aufzupumpen. Man erhält hierdurch die Gewißheit, daß innerhalb des Turmes die Benetzungsfächen das Maximum erreichen. Wird die Bodenfläche aus durchlässigem Material angefertigt, z. B. Lava, porösem Ton, Schamotte od. dgl., so fallen besondere Leitungen fort. Sie kann in diesem Fall zugleich als Turmdecke dienen. Der Verteilungsgrad hängt dann von der Zahl und der Stellung der Tropfstellen ab. Wird also die untere Fläche in 2 zueinander senkrechten Richtungen gerieft, so erhält man eine sehr eingehende Verteilung, welche einem Regen vergleichbar ist.

Brausen kommen für Säureverteiler kaum in Frage, da bei der verhältnismäßig geringen Flüssigkeitsmenge die Öffnungen so fein ausfallen müßten, daß sie vor Verstopfungen nicht geschützt werden können, auch der Druck, der hierfür erforderlich ist, würde ein großes Hindernis bilden.

IV. Stoßkraftverteiler. Die bisher beschriebenen Verteiler ergeben eine gleichförmige Flüssigkeitszuführung, was die Gesamtmenge anbetrifft, jedoch nicht immer hinsichtlich der Gleichmäßigkeit; denn diese wird in hohem Grade durch die Reinheit und die Durchlässigkeit der Verteilerflächen und Öffnungen beeinflusst. Man ist daher vielfach dazu übergegangen, die kontinuierliche Speisung durch periodische zu ersetzen, indem man einen Heber oder eine Kippvorrichtung ein-

schaltet. Der Heber ermöglicht die stoßweise Weiterleitung eines kontinuierlichen Strahles. Je nach der Größe des Zwischengefäßes und der Leistungsfähigkeit des Hebers kann man den Flüssigkeitsstrom auf das Doppelte, 3fache u. s. w. steigern, während natürlich entsprechende Unterbrechungen auftreten. Durch die Zusammendrängung der Flüssigkeit auf einen kleinen Zeitraum wird die Geschwindigkeit so weit erhöht, daß sie selbst größere Hindernisse, z. B. Ansätze bei unreinen Flüssigkeiten, überwindet, sogar die Abscheidung zumeist verhindert. Man muß allerdings durch Auflagerung einer flächenreichen Schicht auf die Füllkörper einen Ausgleich des periodischen Zulaufs zu erreichen suchen.

Die Einschaltung eines Hebers kann übrigens als Zulaufkontrolle dienen, wenn man die Zahl der Heberungen feststellt. Die Heberung ist besonders angebracht bei der zu Anfang beschriebenen Oberflächenverteilung, namentlich, wenn die Verteilungsapparate mehr ebene als steile Flächen besitzen.

Bei Kippvorrichtungen wird eine um eine Achse drehbare, durch eine senkrechte Wand in der Mitte geteilte, flache Schale benutzt, welche durch Stifte in solcher Lage gehalten wird, daß der Flüssigkeitsstrahl die eine Hälfte anfüllt, bis sie das Übergewicht erhält, dann den Inhalt auf eine Fläche ergießt und die andere Hälfte nunmehr dem Strahl darbietet. Das Spiel wiederholt sich bei jeder Füllung. Die sich plötzlich leerende Hälfte ergießt sich auf die mit Flüssigkeitsverschlüssen versehene Turmdecke und verteilt sich einigermaßen gleichmäßig auf die einzelnen Abläufe. Somit wird abwechselnd die eine und die andere Deckenhälfte beschickt.

Auch die Kippvorrichtungen können mit zur Kontrolle dienen und werden vielfach mit Zählapparaten ausgestattet.

Eine ähnliche Wirkung hat die Stoßwirkung, wenn der Strahl auf eine ebene oder gekrümmte Fläche innerhalb der Turmdecke fällt. Der Strahl wird durch die Stoßfläche in einen zusammenhängenden Schleier oder in einzelne Tröpfchen zerlegt, die sich entweder nach oben oder nach der Seite oder nach unten verteilen. Wenn die Verteilung auch hauptsächlich ringförmig ist, so kann sie doch in kreisförmige übergeführt werden, wenn mehrere Stoßflächen verwendet werden, deren Verteilungsringe sich gegenseitig überdecken. Ein anderer Weg, die ringförmige Verteilung in eine kreisförmige überzuführen, besteht darin, daß man dem Ring einen wechselnden Durchmesser gibt, indem man die Flüssigkeitsmenge periodisch ändert. Das einfachste Mittel hierfür ist die Einschaltung eines Hebers, dessen Ablaufmenge bekanntlich der Wurzel der Flüssigkeitshöhe entspricht. Das heißt also: ist bei Beginn der Heberung die Flüssigkeitshöhe 49 cm und später nur 4 cm, so verhalten sich die Mengen wie 7 : 2. Dementsprechend sind auch die Durchmesser der Ringe. Man kann also bei entsprechender Gestalt des Ablaufrandes den äußersten Rand der Turmfläche berieseln und in dem Maße, wie der Flüssigkeitsrand im Hebertopf abnimmt, den Berieselungsring verkleinern und somit die gesamte Turmfläche gleichmäßig benetzen. Da der beim Auftreffen des Strahles auf die Prallplatte sich bildende Schleier sich in Tröpfchen auflöst, erhält man eine regenförmige Verteilung. RABE (*D. R. P.* 284 857) führt in dieser Weise eine vollkommen gleichmäßige, regenförmige Benetzung von Turmflächen selbst bei trüben Flüssigkeiten durch und benutzt einen eigenartig geformten Prallteller hierfür, welcher für die Schleierbildung besonders günstig ist. Da der Verteilungsapparat unterhalb der Turmdecke montiert ist, so ist die Flüssigkeitszuführung durch die Turmdecke sehr einfach zu bewerkstelligen. An Stelle eines Verteilungstellers können natürlich auch mehrere, ev. von einem einzigen Heber abhängende verwendet werden. Auch können, falls mehrere Heber angewendet werden, diese zeitlich gegeneinander abgestuft werden, um die Unterbrechungen der Berieselung mög-

lichst abzukürzen. Zweckmäßiger erhält der Hebertopf einen dem korrespondierenden Berieselungsring entsprechenden Durchmesser, so daß also dem doppelten Ringdurchmesser auch die doppelte Hebertopffläche entspricht. Die Spritzwirkung wird vermehrt, wenn nach STILL (*D. R. P.* 329 118) dem Flüssigkeitsstrahl vor dem Auftreffen auf die Prallplatte Luft- oder Turmgas zugeführt wird. Hierdurch entsteht Blasenbildung und infolgedessen eine kräftigere Zerstäubung.

V. Druckverteiler. Steht die zu verteilende Flüssigkeit unter höherem Druck, so können Vorrichtungen angewendet werden, bei denen nach Art der Zentrifugalzerstäuber von LECHLER oder KOERTING (Bd. IV, 284) die Flüssigkeit durch tangentiale Einföhrung oder durch einen Spiraleinsatz in Rotation versetzt wird. Handelt es sich um verhältnismäßig geringe Mengen reiner Flüssigkeiten, so können die daselbst angegebenen Düsen ohne weiteres benutzt werden. Doch ist zu beachten, daß die Düse nur eine Ringfläche, aber keinen Kreis benetzt. Daher muß zur Erzielung größerer Gleichmäßigkeit die Zentrifugalbewegung durch eine zentrische unterstützt werden, was bei den KOERTINGschen Düsen durch eine zweite zentrische Bohrung erreicht wird.

Bedeutend gleichmäßigere Wirkung erhält man aber nach *D. R. P.* 332 438 (*BASF*) (Abb. 18, welche das Mundstück der Düse darstellt). Der Flüssigkeitsstrahl durchströmt den Boden *c* durch die zentrische Öffnung *e* und durch die schrägen Kanäle *d*. Durch letztere erhält er eine tangentiale Bewegung, welche einen Teil des durch die Mitte *e* austretenden Strahles ergreift. Diese eigenartige Rotation führt beim Durchtritt durch die Öffnung *b* der vorgeschalteten Kappe *a* zu einer sich über den ganzen Querschnitt hin gleichmäßig erstreckenden Verteilung, doch hängt diese von der Entfernung des Bodens *c* von der Kappe *a* ab. Die Entfernung ist daher einstellbar und richtet sich nach den jeweiligen Verhältnissen. Der Verteiler eignet sich für kleine Leistungen und für Mengen bis 100 cbm/Stunden, entspricht daher allen Anforderungen der Technik, noch dazu, da er keinerlei bewegliche Teile enthält. Infolge der verhältnismäßig großen Öffnungen kommt man mit dem Druck aus, den die Säurepumpen ergeben, benötigt also keine weiteren Vorratsgefäße.

Werden die Düsen mit einem Bewegungsmechanismus verbunden, z. B. einer Exzenterwelle, so können beliebig große Berieselungsflächen, auch solche quadratischer oder rechteckiger Beschaffenheit, bedient werden. Bei den anderen bisher aufgeführten Verteilern muß man, soweit sie sich nur für ringförmige Flächen eignen, die Ecken der Türme u. s. w. abdecken, bis ein kreisförmiger Querschnitt entsteht. Die Flüssigkeit verteilt sich dann auf dem weiteren Wege nach unten entsprechend dem Querschnitt der Türme.

B. Säureverteiler mit beweglichen Teilen. Sie werden durch die Flüssigkeit oder durch eine besondere Kraft angetrieben. Im ersten Falle wird der Gegenstoß, den ein Flüssigkeitsstrahl in tangentialer Richtung ausübt, zur Drehung eines leicht beweglichen Rotationskörpers benutzt, also nach dem Prinzip der Reaktionsturbine, deren einfachste Ausführung das SEGNER-Rädchen ist. Im zweiten Falle dient ein besonderer Motor oder Antrieb dazu, die Verteilervorrichtung in Umdrehung zu versetzen.

I. Das SEGNER-Rädchen (Abb. 19) besteht in seiner einfachsten Form aus einem unten geschlossenen senkrechten Rohr, welches unten 2 wagrechte Arme trägt, die mit in der gleichen Drehrichtung abgebogenen Stützen versehen sind. Wird die untere Spitze auf eine Glasplatte gestellt und das obere Rohrende durch ein inneres Rohr gehalten, so beginnt, sowie die durch dieses Rohr eingeföhrte

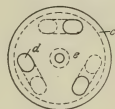
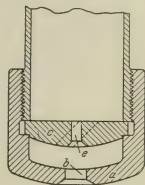


Abb. 18. Flüssigkeitsverteiler nach *D. R. P.* 332438 der *BASF*.

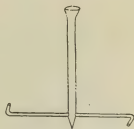


Abb. 19. SEGNER-Rädchen.

Flüssigkeit aus den Seitenarmen ausfließt, das Rädchen sich in der zu dem Ausflußstrahl entgegengesetzten Richtung zu drehen. Ergießen sich die beiden Flüssigkeitsstrahlen in eine ringförmige Rinne, welche durch radiale Scheidewände in einzelne Teile zerlegt ist, so wird die Flüssigkeit in gleicher Weise geteilt und kann durch besondere Ableitungen der Turmfläche zugeführt werden. Ist das SEGNER-Rädchen unmittelbar auf der Turmdecke aufgestellt, so können die einzelnen Sektoren abwechselnd näher oder entfernter von der Mitte Abflußöffnungen erhalten und daher eine auch für die Turmfläche möglichst gleichmäßige Verteilung bewirken. Da der Drehpunkt, das SEGNER-Rädchen, sich verhältnismäßig schnell abschleift und außerdem große Reibung verursacht, ist es vorzuziehen, unten eine geschlossene Schwimmerkugel mit Spitze anzusetzen, welche in einem Rohr geführt wird. Ein kleiner Behälter dient zur Aufnahme der Schwimmerflüssigkeit, die meistens die gleiche ist wie die zu verteilende Flüssigkeit. Bei größeren Turmflächen ist es richtiger, die einzelnen Sektoren durch ringförmige Scheidewände in mehrere zu zerlegen und die Rädchenarme mit einer entsprechenden Zahl von Austrittsstutzen zu versehen. Natürlich müssen diese eine für die Sektoren passende Öffnung erhalten, damit jeder Sektorfläche möglichst die gleiche Flüssigkeitsmenge zugeteilt wird. Das SEGNER-Rädchen funktioniert nur innerhalb gewisser Grenzen. Wird die Flüssigkeitsmenge zu groß, so läuft es über, und der Überlauf gelangt nicht zur Verteilung. Wird die Menge zu gering, bleibt das Rädchen stehen. Man hat deshalb vorgeschlagen, nur einen kleinen Teil der Flüssigkeit für die Drehung zu benutzen, indem man besondere Auslaufstutzen hierfür benutzt, dagegen den Rest durch möglichst weite Stutzen zu leiten. Eine Kontrolle des Flüssigkeitszulaufs mittels der Umdrehungszahl ist kaum möglich, da sich die Ablaufstutzen nicht nur öfters verstopfen, sondern auch die Ausflußmenge beeinträchtigen und außerdem die Umdrehungszahl in hohem Grade von der Temperatur abhängt. Die SEGNER-Rädchen werden oberhalb der Turmdecke aufgestellt und die einzelnen Sektoren mit besonderen Verschußdeckeln versehen, damit der Gasraum abgeschlossen bleibt. Vielfach wird jedoch über den Sektordeckel, auch Fächerdeckel genannt, ein zweiter Deckel gelegt, der nach außen hin abschließt und höchstens durch eine Glaswand die Drehung des Rädchens beobachten läßt. In diesem Falle sind besondere Verschlüsse der Sektorabläufe unnötig.

Die Rädchen werden aus Glas oder anderem leichten Material hergestellt und müssen, wie bereits angegeben, mit möglichst wenig Reibung laufen, jedoch ist die Kontrolle in verdeckten Räumen erschwert. Daher hat man vielfach zum mechanischen Antrieb gegriffen.

II. Die mechanischen Säureverteiler. Man benutzt hierzu kleine Elektromotoren, möglichst mit direkter Kupplung der Antriebsachse unter Zwischenschaltung eines Schneckengetriebes, das gegen die Außenluft abgeschlossen ist. Auch können Transmissionen verwendet werden, besonders, wenn die Türme reihenweise nebeneinanderstehen. Selbstverständlich ist es bei mechanischem Antrieb nicht erforderlich, die Rädchen mit einer Schwimmerkugel zu versehen. Es genügt meist ein gekrümmtes Glasrohr, in dessen senkrechten Teil die Flüssigkeit einläuft, während der Arm als Ausfluß dient. Da sich der Rohrteil mit Flüssigkeitsverschluß versehen läßt und auch durch Stopfbüchse od. dgl. leicht im Deckel abgedichtet werden kann, ist die Kontrolle des Funktionierens sehr bequem und die Wirkungsweise von der Zufußmenge vollkommen unabhängig. Man kann also beliebige große oder kleine Mengen verwenden, soweit das Rohr die Flüssigkeitsmenge faßt. Auch kann das Glas so kräftig in der Wandung gehalten werden, daß mechanische Verletzung so gut wie ausgeschlossen ist. Immerhin setzt auch diese Verteilung noch eine Sektor- oder Fächerplatte voraus, bzw. komplizierte Ableitungen mit einzelnen Abtropfstellen.

RABE (D. R. P. 140 998) macht die Sektorplatte auf dem Turm überflüssig, indem er eine Verteilerrinne vorsieht und deren Abläufe mit einer in der Mitte befindlichen Sektorscheibe verbindet, deren Sektoren entsprechend der Entfernung der Abläufe vom Mittelpunkt geteilt sind. Die Verteilerrinne ist unter der Turmdecke drehbar angebracht. Sie wird nach außen hin durch einen Flüssigkeitsverschluß abgedichtet, der gleichzeitig die Flüssigkeitszuführung bildet. Je nach der Länge macht die Verteilerrinne 2—5 Umdrehungen in der Minute und wirkt in der Weise, daß die bei der Drehung auf die einzelnen Sektoren entfallende Flüssigkeitsmenge den angeschlossenen Ablaufrinnen zuläuft und somit Berieselungskreise bildet, die entsprechend ihrer Fläche mit Flüssigkeit gespeist werden. Die in Tropfen oder dünnen Strahlen auflaufende Flüssigkeit verteilt sich also gleichmäßig über den gesamten Querschnitt und ergibt bereits in den obersten Schichten gute Aus-

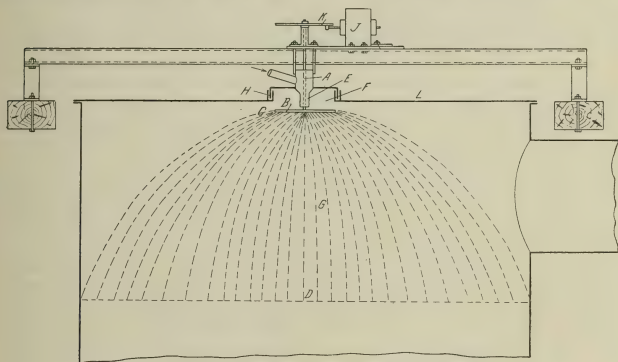


Abb. 20. Säureverteiler nach RABE (D. R. P. 188 276).

nutzung des Reaktionsraums. Die Verteilerrinne wird durch eine seitliche Turmöffnung eingeführt und von der Mitte aus durch eine Welle erfaßt und getragen. Der Kraftbedarf ist sehr gering, doch empfiehlt es sich, falls Einzelantrieb genommen wird, Motoren von $\frac{1}{10}$ PS zu benutzen, weil diese dauernd gleichmäßig arbeiten.

Erwachsen bei der Einführung der Verteilerrinne durch die Seitenwand des Turmes örtliche Schwierigkeiten, so läßt sich auch bei Verwendung eines geeigneten Deckelverschlusses die Rinne von oben montieren.

In Abb. 20 bedeutet *G* den Turm, dessen Oberfläche *D* berieselt werden soll von den Abläufen *C* der Sektorscheibe *B*, die von den Stützen *E* die Flüssigkeit erhält. Die Sektorscheibe *B* steht durch die Achse *A* mit der Scheibe *K* in Verbindung. Diese wird von dem Motor *I* in Rotation versetzt. Der Turm ist mit der Decke *L* versehen, diese hat in der Mitte eine zum Einbringen der Sektorscheibe genügend große Öffnung. Der Gasverschluß wird durch die Kappe *H*, die mit dem Einflußstutzen *E* in Verbindung steht, bewirkt. Der Säureverteiler ist auf einem T-Rohr montiert, welches auf dem Turmgerüst aufruht.

Eine kleinere Öffnung benötigt D. R. P. 188 276 (RABE). Hier sind die Abläufe der Sektorscheibe so weit verkürzt, daß sie über den Scheibenrand nicht vorragen, immerhin stehen die Ablaufstellen auch hier in konstantem Verhältnis zu dem damit verbundenen Sektor. Die Verteilung der Flüssigkeit kommt zustande, indem die Scheibe 200—300 Umdrehungen pro Minute macht. Die Flüssigkeit wird von den

Ablaufstellen fortgeschleudert, u. zw. ebenfalls entsprechend der Größe der Benetzungsringe. Infolge des Schleuderns löst sich die Flüssigkeit in einzelne Tröpfchen auf, welche eine gleichmäßige regenartige Verteilung bewirken. Die Verteilerscheibe ist wegen ihres geringen Durchmessers durch die Decke hindurch sehr leicht zu montieren. Ihr Antrieb von Motor oder der Transmission vereinfacht infolge der höheren Tourenzahl die Übersetzung.

In Fortbildung dieses Verteilungsprinzips hat *D. R. P.* 241 009 (RABE) die Verteilerscheibe in konzentrische Rohre aufgelöst, welche abgestufte Rohrenden im Turminnern besitzen, derart, daß das kleinste Rohr am weitesten nach unten vorragt. Wird in diese schnell rotierenden, konzentrischen Rohre Flüssigkeit im Verhältnis des Durchmessers, also z. B. 1, 3, 5, 7, eingeführt, so bilden sich Schleuderkreise von verschiedenem Durchmesser, welche eine gleichmäßige Berieselung ergeben. Da für den größten Rohrdurchmesser bereits 5 cm ausreichen, genügt eine kleine Öffnung in der Turmdecke zum Montieren. Verstopfungen sind ausgeschlossen infolge des Fortfalls von Verengungen und können überdies wegen der leichten Zugänglichkeit leicht erkannt und beseitigt werden. Um der Flüssigkeit die volle Rotation zu geben, werden die konzentrischen Rohre durch radiale Streifen miteinander verbunden, wodurch auch die Stabilität gesteigert wird. Für reine Flüssigkeiten, z. B. Wasser, verwendet *D. R. P.* 240 354 (STEINBART) ein um eine senkrechte Achse bewegtes Rohr mit Längsschlitz. Durch diesen tritt die Flüssigkeit schleierartig aus und ergießt sich auf einen Rost, der durch senkrecht zueinander verlaufende Streifen gebildet wird. Infolgedessen löst sich der Schleier in einzelne Tröpfchen auf, welche einen gleichförmigen Regen erzeugen. Einfache Scheibenverteiler werden vielfach bei Destillations- und Absorptionsprozessen, in neuerer Zeit auch bei Trockenapparaten nach KRAUSE (vgl. Bd. VIII, 112, Abb. 20, 21) gebraucht. Man verwendet hierzu schnell rotierende Scheiben mit oder ohne Rand, welche die auflaufende Flüssigkeit schleierförmig über den Raum verbreiten oder in besondere Ringschalen oder Flächen schleudern, von denen sie ev. weiteren Tellern zufließen, welche auf der gleichen Achse montiert sind. Infolgedessen ist die Flüssigkeit gezwungen, sich auf dem Wege von oben nach unten wiederholt in Schleier aufzulösen und somit den aufsteigenden Gasen eine stets neue Oberfläche darzubieten.

Es handelt sich hier also nicht mehr um Verteilung der Flüssigkeiten auf eine Oberfläche, sondern auf einen Gasdurchtritt.

Die Säureverteiler finden bei den Säuretürmen, also den Gay-Lussac-, Glover-, Absorptions-, Kühl-, Trocken-, Waschtürmen etc., vielseitige Verwendung. Sie werden aber auch für Kästen, welche leer oder mit Reaktionskörpern gefüllt Gasen dargeboten werden, gebraucht. Sie dienen ferner zur gleichmäßigen Befeuchtung von Erzen, Salzen und anderen Substanzen, welche der Luft oder Gasen ausgesetzt werden. Welche der beschriebenen Vorrichtungen in dem einen oder andern Falle verwendet werden, hängt von dem Baumaterial und den in Reaktion tretenden Gasen und Flüssigkeiten ab. Auch kommen die Höhen- und Druckverhältnisse der Flüssigkeiten und der Türme in Frage. Steht kein besonderer Druck zur Verfügung, so behilft man sich meistens mit der Adhäsionsverteilung, soweit die Beschaffenheit der Flüssigkeit dies zuläßt. Außer in der Schwefelsäureindustrie werden Säureverteiler angewendet in der Fabrikation von Salzsäure, Salpetersäure, Essig (Bd. IV, 745), Ammoniak und die meist auf dem gleichen Prinzip beruhenden Flüssigkeitsverteiler bei Kühlanlagen, Gasreinigungsapparaten, Gradierwerken, in der Teerdestillation etc.

Saxoniabronze ist eine Zinklegierung, die, wie viele derartige Legierungen, den Namen Bronze zu Unrecht führt. Sie hat etwa die Zusammensetzung: 6 % Kupfer, 5 % Zinn, 3 % Blei, 1 % Aluminium, Rest Zink und kommt statt Kupferlegierungen als Material für Armaturen, Lager u. s. w. in Betracht (s. Zinklegierungen).

E. H. Schulz.

Scandium s. Erden, seltene, Bd. IV, 589.

Sc-Bronze ist eine Maschinenbronze nach einer amerikanischen Legierungsvorschrift von nachstehender Zusammensetzung: 80 % Kupfer, 13 % Zink, 4 % Zinn, 8 % Blei.

E. H. Schulz.

Schädlingsbekämpfung bezweckt die Bekämpfung derjenigen Lebewesen, die uns durch ihre Lebensweise in Forstwirtschaft, Acker- und Gartenbau, im Mühlenbetrieb, in unseren Scheunen und sonstigen Vorratsräumen Schaden zufügen. Auch rechnet man zu den Schädlingen das Ungeziefer, das durch seine Anwesenheit Ekel erregt, den Menschen und unsere Haustiere durch sein Stechen und Blut-saugen quält und Krankheiten überträgt. Wir unterscheiden daher zweierlei Schädlinge, solche, die nur den Pflanzen, und solche, die Menschen und Tieren Schaden zufügen.

Die Pflanzenschädlinge kann man einteilen in die niederen Pilze und in die tierischen Schädlinge, die wieder untergeteilt werden können in Feld-, Obstbaum-, Forst-, Reben-, Küchengarten- und Blumengartenschädlinge.

I. Niedere Pilze: Getreidebrand, Staubbbrand, Stein- oder Stinkbrand, Roggenstengelbrand, Mutterkorn, Getreiderost, Blattschorf, Ritzenschorf, Kartoffelkrankheit, Hungerzwetschgen, Rotfäule, Traubenkrankheit, Meltau, Gummose u. s. w.

II. Tierische Schädlinge.

a) Feldschädlinge: Maulwurfsgrille (Werre, Riedkröte, Reutwurm, Erd- oder Moldwolf, Erdkrebs), Erdraupen und Ackereulen, Wintersaateule, Kreuzwurz-Ackereule, Gamma-Ypsiloneule, Pistolenvogel, Leinzuckererbseneule, Wanderheuschrecke, Coloradokäfer; Rübenblattwespe, Rübsaatpfeifer, die dunkelrippige Kümmelmotte, Erbsenwickler, der gemeine Samenkäfer, Saatschnellkäfer, Getreidelaufräuber, Getreideverwüster, Hessefliegen.

b) Obstbaumschädlinge: Größere und kleinere Falter, besonders der Schwammspinner, Bohrflyen und deren Larven, Blatt- und Blutläuse.

c) Forstschädlinge: Die Borkenkäfer, Bastkäfer, Splintkäfer, Rüsselkäfer, Bockkäfer, Blattkäfer, zahlreiche Schmetterlinge, wie Nonne und Kiefernspinner, deren Raupen auf Kiefern und Fichten leben. Ferner Kiefernneule, Kiefernspanner, Prozessionsspinner u. s. w.

d) Rebensschädlinge: Reblaus, Sauerwurm, Heuwurm, Beerenwickler, Spinnwurm u. s. w.

e) Küchengartenschädlinge: Fliegenarten, zahlreiche Eulenarten, Wespen, Flöhe, Kohlweißling.

f) Blumengartenschädlinge: Blasenfüße, Cicaden, Schildläuse, Blattläuse.

Zu erwähnen sind ferner die Schnecken: Ackerschnecke. Von den Warmblütern: Ratten, Mäuse, Wühlmäuse, Hamster, Maulwürfe u. s. w.

Zu den Warmblütern gehört auch das sog. Ungeziefer: Wanzen, Läuse, Räudemilben, Flöhe, Mücken, Fliegen, Motten, Schaben, Asseln, Silberfischchen.

Alle die zur Bekämpfung kommenden Schädlinge hier namhaft zu machen, würde zu weit führen, und es wird verwiesen auf FRH. v. SCHILLINGS Praktischen Ungezieferkalender, in dem alle in jedem Monat auftretenden Schädlinge namentlich aufgeführt sind. Außerdem lehrt uns Dr. RÜSSLINS „Leitfaden der Forstinsektenkunde“,

die Schädlinge an ihrem Fraße, an ihrer Kotablage und sonstigen Eigenheiten zu erkennen.

Die Mittel zur Bekämpfung der Schädlinge können eingeteilt werden in: 1. Abwehrmittel, 2. Abwehrmaßnahmen, 3. Vertilgungsmittel.

1. Abwehrmittel sind solche, durch die Schädlinge abgehalten werden, an die zu beschädigenden Pflanzen oder Gegenstände heranzukommen: Leimringe, Leimstangen und Leimzäune, Schutzbleche, Verdichtung von Zugängen, starke ätherische Gerüche (Jodoform u. s. w.), Anlegen von Heuseilen zur Eiablage, die aber zur richtigen Zeit wieder abgenommen und vernichtet werden müssen.

2. Abwehrmaßnahmen. Diese können bestehen in der Entziehung wichtiger Lebensbedingungen durch Erzeugung von Kälte, Hitze, Zugluft, Feuchtigkeit oder in der biologischen Bekämpfung, einer Methode, die in Amerika und Frankreich in neuerer Zeit erfolgreich benutzt wurde, durch Aussetzen von natürlichen Feinden, wie Insekten, Fröschen, Fischen, Vögeln, Hunden, Katzen u. s. w.

3. Vertilgungsmittel sind solche, durch die die Schädlinge abgetötet oder sonstwie vernichtet werden. Sie bestehen aus mechanischen und chemischen Mitteln.

a) Mechanische Vertilgungsmittel.

Hierher sind zu rechnen: alle vorkommenden Fallen und sonstige Fanggeräte.

Die gewöhnlichen Fanggläser bestehen in ihrer einfachsten Form aus einem Einmacheglas, in das man als Lockmittel etwas Bier mit Honig oder Sirup gießt, und an den Bäumen aufhängt.

Raupenfackeln: Eine Stange mit einem Wattebausch, den man mit Spiritus trinkt und anbrennt. Am vorteilhaftesten Blechlampen, die mit Spiritus gefüllt werden und mit verstellbarem Docht zum Vergrößern und Verkleinern der Flamme versehen sind. Mit diesen Fackeln werden die Raupennester, Gespinste und auch lebende Raupen von den Bäumen gebrannt; nur muß man vorsichtig sein, daß man sich mit der Flamme nicht zu lange an einer Stelle aufhält und die Bäume beschädigt.

Raupenscheren: Am vorteilhaftesten sind Handscheren ohne lange Stange; denn erstens funktionieren die Scheren mit den langen Stangen nicht immer, und zweitens fallen oft die Raupennester trotz der Fangnetze ins Gras; werden nicht gefunden und verschlimmern die Plage.

Rattenfallen für Schweine- oder sonstige Viehställe.

Man stellt aus starken Brettern einen beliebig langen Kasten her. Der Deckel wird so aufgeschraubt, daß er leicht abnehmbar ist. Die Höhe des Kastens nimmt man am besten mit 23–30 cm an. An den beiden Stirnseiten des Kastens schneidet man eine 10 cm breite und 15 cm hohe Öffnung ein, die mit einem Schieber sehr leicht geschlossen werden kann. Im Innern des Kastens werden abwechselnd an der einen und an der andern Seite Querbretter angebracht, die aber kürzer sein müssen als die Kastenbreite, so daß die Ratten bequem durchlaufen können. Die halboffenen Kammern versieht man mit etwas Stroh, Papier und anderem weichen Lagermaterial und stellt die Fallen an einem ruhigen Orte des Stalles mit geöffneten Schiebern auf und überdeckt sie mit etwas Stroh. Man kümmert sich nun 4–5 Wochen überhaupt nicht um die Falle, während welcher Zeit sich die Ratten in den Kammern angesiedelt haben, schließt eines Tages schnell die Schieber und trägt den Kasten hinaus. Sehr vorteilhaft ist es, bei der Abtötung der Ratten den ganzen Kasten in den man 2–3 kleinere runde Löcher bohrt, ins Wasser zu stellen und die Ratten im Kasten zu ertränken. Mit solchen Fallen werden ganz hervorragende Resultate erzielt. Ich habe schon oft 40–50 Ratten in solch einer Falle gezählt.

b) Chemische Vertilgungsmittel.

Diese sollen eingehend besprochen werden. Man teilt sie ein in Kontakt- oder Berührungsgifte, Magengifte, Atmungsgifte. In bezug auf ihre Anwendung unterscheidet man Phytocide und Zoocide. Zu den ersteren zählen alle diejenigen Mittel, die zur Bekämpfung pflanzlicher Schädlinge dienen; als Untergruppen

sind die Fungicide (Mittel gegen niedere Pflanzen, Pilze) anzusehen, während die Insekticide zur Bekämpfung niederer Tiere dienen. Die Gifte gelangen in fester, flüssiger und gasförmiger Form zur Anwendung.

Die festen Berührungsgifte, wie Ätzkalk, Schwefel, Petrolpulver, Tabakpulver, werden in Pulverform mit geeigneten Verstäubungsgeräten, wie Blasebalg oder Gummiballon, über die Pflanzen oder Bäume gestreut oder in die Schlupfwinkel der Schädlinge eingespritzt. Oft werden sie unter Zusatz von Klebemitteln, wie Leim, Seife, Zucker, Dextrin, Wasserglas, angebracht. Die Erfolge mit diesen Mitteln sind nicht immer günstig, da das Pulver durch Regen leicht seine Wirkung verliert und abgespült wird; auch kommen sehr häufig Verbrennungen an den Pflanzen vor.

Die flüssigen Berührungsgifte, wie Petroleum, Teere und die daraus dargestellten Produkte, wie Carbolineum, Teerphenole, Benzol u. s. w., ferner Nicotin, Kalkmilch, Schwefelpräparate Quassiaholzextrakt u. s. w. müssen mittels Sprühspritze mit starkem Druck und in reichlicher Menge versprüht werden, oder sie werden mittels Pinsels aufgetragen. Hauptsache ist hierbei, daß alle Schädlinge von der Flüssigkeit betroffen werden.

Die Magengifte, insbesondere Arsenik und Arsenpräparate, Phosphor, Strychnin, Kupfersalze, Kupferbrühen, Bariumsalze, Eisenvitriol, Quecksilberverbindungen, Borax, werden nicht rein, sondern in den weiter unten angegebenen Zusammensetzungen in Anwendung gebracht.

Die Atmungsgifte Blausäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefeldioxyd, Schwefelblüte, Chlor, Kohlenoxyd, Formaldehyd, Chlorpikrin (*Ch. Ztrbl.* 1921, IV, 465) führen den Tod durch Erstickung herbei; Insektenpulver (s. Bd. IV, 71) macht aber eine Ausnahme; denn die Insekten sterben davon an einer Lähmung, anscheinend durch das darin enthaltene Pyrethrosin (vgl. Enzykl. d. Pharmazie, Bd. VII, 51).

Die Zahl der zur Schädlingsbekämpfung vorgeschlagenen chemischen Mittel ist außerordentlich groß, und die Präparate, welche unter Phantasienamen zur Bekämpfung des Ungeziefers (Flöhe, Läuse, Wanzen) besonders während des Krieges in den Handel gebracht wurden, übersteigt 200. Es ist natürlich völlig ausgeschlossen, auf alle diese Vorschläge und fast ausnahmslos unwirksamen Präparate hier näher einzugehen. Zusammenstellungen der älteren Präparate finden sich in den Büchern von HOLLRUNG, ANDÉS (s. Literatur). Hier sollen in erster Linie die wenigen wirklich brauchbaren Präparate in ihrer Anwendung besprochen werden. Daran anschließend wird eine Aufstellung der wichtigsten Schädlinge nebst den zu ihrer Bekämpfung vorgeschlagenen, meist in der Praxis erprobten Verfahren gegeben.

Arsenhaltige Präparate.

Sie sind ausgezeichnete Insekticide gegen alle mit beißenden Mundwerkzeugen versehenen Schädiger.

Arsenige Säure. Über ihre Verwendung zur Schädlingsbekämpfung s. die Bd. I, 573 gemachten Angaben. In größeren Mengen wird hier das Natriumsalz zur Vertilgung von Parasiten aller Art benutzt (vgl. Bd. I, 574 und Bd. VIII, 379). Wichtiger als diese löslichen Verbindungen ist die Doppelverbindung von Kupferacetat und Kupferarsenit, das Schweinfurtergrün, das zum Bespritzen der Kohlköpfe, der reifen Tabakpflanzen und gegen den Heuwurm des Weinstockes besonders in Amerika und in Frankreich Verwendung findet (s. Bd. I, 575 und MOLZ, *Z. angew. Ch.* 1913, 587). Neben der arsenigen Säure findet aber auch die Arsen-

säure als solche bzw. als Natriumsalz (s. Bd. I, 577; Bd. VII, 379) und in Form des unlöslichen Bleisalz (Bd. I, 577) sehr starke Anwendung. Auch im Elsaß werden diese Präparate von den Winzern häufig gebraucht, und sie scheinen besonders eine günstige Wirkung gegen tierische Parasiten, wie Heu- und Sauerwürmer, Raupen, Schnecken u. s. w. zu haben, während die Erfolge gegen fungicide Schädlinge weniger gut sind. Jedenfalls erfordert die Anwendung dieser Arsenpräparate im Weinbau Vorsicht, da leicht Verbrennungen des Laubes vorkommen können. Zu erwähnen ist noch das Asnicat, ein 50% Nicotin enthaltendes Arsenpräparat, von dem 25–50 g auf 100 l Wasser benutzt werden. Uraniagrün (D. R. P. 281 752) ist ein Gemisch von Schweinfurtergrün, Leim und Ätzkalk, Phytional eine Mischung von Schweinfurtergrün mit Ammoniumsalzen und Zabulon ein Gemisch von Natriumarsenat, Bleiacetat und Leim oder Dextrin.

An Stelle der Arsenpräparate wird seit einer Reihe von Jahren Bariumchlorid zur Bekämpfung der blattfressenden Insekten benutzt. Es dient seit 1896 besonders in Ungarn zur Bekämpfung des Rübenrüblers, eignet sich ferner zur Bekämpfung von Raupen, wie Frostspanner. Bariumchlorid muß wegen seiner Löslichkeit im Wasser zur besseren Haftwirkung mit Klebemitteln wie Melasse gemischt verspritzt werden. In der Wirkung entsprechen 8–10 Tl. Bariumchlorid 1 Tl. Arsenikpräparat.

Kupferhaltige Präparate.

Kupfersulfat (1 : 10000) wurde bereits 1807 von PREVOST zum Beizen von brandigem Saatgut empfohlen und seitdem viel benutzt. Es soll aber nach neueren Untersuchungen von MOLZ (Z. angew. Ch. 1913, I, 593) das Getreidegut schwächen. Bedeutend wichtiger ist aber die Verwendung von Kupfersulfat im Weinbau, u. zw. zur Darstellung der Bordelaiserbrühe und der Burgunderbrühe. Erstere ist eine Auflösung von Kupfervitriol in Wasser, der eine zur Neutralisation genügende Menge Kalkmilch hinzugefügt wird; diese beiden Flüssigkeiten werden getrennt zubereitet und dann zusammengegossen; sie werden durch eine geeignete Spritze auf die von Schädlingen befallenen Pflanzen gespritzt, u. zw. in möglichst feiner Verteilung, da ihre Wirksamkeit dadurch erheblich erhöht wird. Diese Kupferlösungen dienen zur Bekämpfung des falschen Meltaus beim Wein, des Fusicladiums der Obstbäume, des amerikanischen Stachelbeermeltaus, der Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel u. s. w. (Über Herstellung s. Bd. VII, 490 sowie unter Vorschriften.) Sehr gute Resultate, besonders zur Bekämpfung der Obstschädlinge werden mit Kupfer-Kalk-Brühen erzielt, die einen Zusatz von Zucker haben (KEHLHOFER, Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten 1907, Heft 1; KÖLLICKER, ebenda 1909, Heft 7), wodurch ein wasserlösliches Kupfer-Kalk-Saccharat entsteht, das gut auf den Pflanzen haftet und sich leicht unter Abscheidung von unlöslichen Kupfersalzen zersetzt (vgl. auch Cucasa, Bd. III, 591). 2% ige Kupfer-Kalk-Brühen dienen auch gegen Raupenfraß.

Neben der Kupfer-Kalk- oder Bordelaiserbrühe wird auch vielfach die Kupfer-Soda- oder Burgunderbrühe gebraucht. Ihre Zusammensetzung kommt schon im Namen zum Ausdruck, da sie aus Kupfer(sulfat) und Soda besteht. Beim Zusammenbringen der Bestandteile bilden sich Kupfercarbonat, basisches Kupfercarbonat und Natriumsulfat. Ein einheitliches Produkt entsteht dabei nicht, da die sich bildenden Verbindungen wesentlich von der Menge der angewandten Soda abhängen und infolgedessen sehr verschieden sein können. Außer Soda wird auch Ammoniak zur Neutralisation des Kupfervitriols benutzt. Die auf diese Weise dargestellte Brühe trägt den Namen Azurin. Auch die Chlorverbindungen des Kupfers kommen zur Verwendung, wie auch Kupferacetat u. a. m. Die Kupferoxychloridverbindung wird

als Cuprosa bezeichnet. Alle diese Kupferverbindungen aber können jedoch die Kupfer-Kalk-Brühe nicht verdrängen.

Über Schweinfurtergrün s. o.

Ferrosulfat, Eisenvitriol, dient zur Behebung bestimmter Fälle von Gelbsucht bei kleinen Bäumen, zur Verhütung der Fleckenkrankheit des Weinstockes und zur Vernichtung von Ackerunkräutern (s. darüber Bd. IV, 492).

Schwefel und Schwefelverbindungen.

Schwefelblumen oder feinst gemahlener Stangenschwefel (ventilierter Schwefel) (vgl. Schwefel), kolloidaler Schwefel dienen zur Bekämpfung des Traubenspinners, des Oidium. Ob der fein verteilte Schwefel rein physikalisch auf das Oidium wirkt oder ob aus ihm Schwefeldioxyd bzw. Schwefelwasserstoff entsteht und diese auf den Pilz einwirken, ist noch ungeklärt. Geringe Verwendung findet Schwefelleber, 500 g auf 100 l Wasser, zur Bekämpfung der Spinnmilbe und des Rosenmeltaus. Wichtiger ist die sog. Schwefelkalkbrühe (Calciumpolysulfid), die durch Kochen von 20 kg Schwefel, 10 kg Kalk und 100 l Wasser erhalten wird und als Californische Brühe (s. u.) besonders in Amerika gegen die San José-Schildlaus ausgedehnte Verwendung findet. Das Verbrennungsprodukt des Schwefels, das Schwefeldioxyd, findet gegen Ungeziefer, Wanzen, Flöhe, Läuse, Motten und zur Vertilgung des Kornkäfers ausgedehnte Verwendung. Es hat sich als vortreffliches Mittel zur Bekämpfung der Räudemilbe bei Pferden erwiesen (Verh. d. Deutschen Ges. f. angew. Entomologie, S. 103, Berlin 1919). In neuerer Zeit hat die schweflige Säure Verwendung im Kampfe gegen den Heu- und Sauerwurm gefunden, u. zw. in Form einer winterlichen Räucherung der Rebstöcke. Zu diesem Zweck werden über die Stöcke Blechhauben von 80–125 l Inhalt gestülpt und dann etwa 20 g Schwefel verbrannt (HOLLRUNG, S. 61). Recht zweckmäßig ist für diese Zwecke die Verwendung von flüssigem Schwefeldioxyd, das in einer Konzentration von 2 Vol.-% angewandt wird. Die zu vergasenden Räume müssen natürlich abgedichtet werden (vgl. darüber unter Blausäure). Verbrennen von Schwefel ist nicht zu empfehlen, dagegen wird Schwefelkohlenstoff für diese Zwecke viel benutzt. Auf 10 cbm Raum benötigt man 250 g Schwefelkohlenstoff, der in einem eisernen Gefäß entzündet wird. Verminal der DEUTSCHEN DESINFektionsZENTRALE, Berlin, enthält ebenfalls Schwefelkohlenstoff, Salforkose daneben noch Spiritus, Formaldehyd und Wasser (vgl. auch W. HORNING, Die Grundlagen der Anwendung von Schwefeldioxyd bei der Ungezieferbekämpfung, Ber. Ges. Physiol. 5, 294). Schwefelkohlenstoff dient auch zur Bekämpfung der Schädlinge im Boden und findet ausgedehnte Verwendung gegen die Reblaus. In den Weingärten werden in Entfernungen von 50 zu 50 cm mittels besonderer Stoßeisen 60 cm tiefe Löcher in den Grund gemacht, 150–200 g Schwefelkohlenstoff hineingegossen, Erde nachgefüllt und das Ganze dann mit Wasser begossen. Man hat auch sog. Schwefelkohlenstoffinjektoren (R. KRASA, Wien) konstruiert, die in den Boden eingestoßen werden und mit denen gleichzeitig auch Schwefelkohlenstoff eingepumpt werden kann. Schwefelkohlenstoff ist nicht nur ein vortreffliches Mittel gegen die Reblaus, sondern auch gegen Engerlinge, Wurzelläuse, Läuse, Motten, Mäuse, Ratten, Hamster u. s. w. Zur Reblausvertilgung ist auch das aus Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali erhaltliche Kaliumxanthogenat vorgeschlagen worden.

Blausäure.

Die Verwendung von Blausäure zur Bekämpfung der Obstschädlinge rührt von dem Amerikaner D. W. COQUILLET her, der sie zur Bekämpfung der Baum-

schildläuse in Californien einführt (1886); von da aus hat sich die Methode rasch verbreitet und in Spanien, Australien, Japan, Südafrika Eingang gefunden (*Z. angew. Ch.* 1913, 588 sowie Bd. III, 603). Großen Wert hat das Verfahren auch zur Vernichtung von Schadinsekten in Magazinen, Mühlen, Getreidespeichern gefunden; auffallenderweise erweist sich der Kornkäfer selbst gegen Konzentrationen von 2–3 Vol.-% Blausäure als widerstandsfähig. Auch gegen Fliegen und Stechmücken ist Blausäure nach den Untersuchungen von A. HASE nicht sehr wirksam. In Deutschland wurde während des Krieges die Bekämpfung von Ungeziefer mittels Blausäure in großem Maßstabe durchgeführt (vgl. die Verhandlungen der Deutschen Ges. f. angew. Entomologie zu München, Berlin 1919). Es zeigte sich hierbei, daß Blausäure als vorzügliches Insektenvertilgungsmittel (Wanzen, Flöhe, Läuse) anzusehen ist (vgl. auch *Z. angew. Ch.* 1919, 163). Selbstverständlich dürfen nur sachverständige und dazu berufene Leute mit dem Verfahren arbeiten; denn Fahrlässigkeit und Unkenntnis würden großes Unheil anrichten.

Der vollständige Gang einer Blausäurevergasung in einem Raume eines bewohnten Gebäudes ist folgender:

Der Raum ist zuerst sorgfältig auf seine Abdichtungsmöglichkeit zu untersuchen und auf seinen Kubikinhalt auszumessen. Die Dichtung der Fenster, Türen und sonstiger undichter Stellen wird mit Papier und Kleister sorgfältig ausgeführt. Tiere, Pflanzen, Eßwaren und Flüssigkeiten werden aus dem Raume entfernt. Vorsichtigerweise nimmt man auch weiche Federbetten heraus, weil sich das Gas darin sehr festsetzt. Müssen die Kissen mit ausgegast werden, so werden sie nach der Entlüftung 5–6 Stunden im Freien gelüftet und gut geklopft. Ehe man die Gase zur Entwicklung bringt, hat man darauf zu achten, daß die Fenster über, unter und neben dem Raume geöffnet sind. Auch müssen die Leute auf die Vergasung aufmerksam gemacht und streng darauf geachtet werden, daß während der Vergasung niemand in den anstoßenden Räumen schläft! Die Vergasung muß so zeitig vorgenommen werden, daß die Entlüftung noch vor Abend stattfinden kann. Nachdem diese Vorkehrungen alle genau getroffen sind, schreitet man zur Vergasung.

Man benutzt zur Entwicklung der Blausäure ein Holzgefäß, einen guten Emaileimer oder einen Steintopf. Die Gefäße müssen aber mindestens noch einmal so hoch sein als die darin stehende Flüssigkeit; denn bei der Entwicklung der Gase kann leicht Übersäumen eintreten. Für je 1 cbm Rauminhalt gießt man erst 92 ccm Wasser und 35 ccm Schwefelsäure von 60° Bé. in das Gefäß und legt zuletzt 23 g Cyannatrium in die Flüssigkeit. Es ergibt sich dann 1 Vol.-% Blausäure. Das Cyannatrium wickelt man in Papier ein, um eine zu schnelle Entwicklung der Gase zu vermeiden und damit man den Raum bequem verlassen und die Ausgangstür verdichten kann. Nachdem die Tür und das Schlüsselloch gut abgedichtet sind, wird ein sichtbares Warnungsschild an der Tür angebracht. Der Raum wird verschlossen, damit er von niemand betreten werden kann. Während der Vergasung muß auch auf dem Korridor durch Öffnen von Türen und Fenstern Zugluft hergestellt werden. Nach 5–6 Stunden wird der Raum wieder geöffnet.

Vor der Entlüftung müssen die über dem Raume liegenden Fenster geschlossen werden! Wenn sich in dem vergastem Zimmer das Fenster nicht von außen öffnen läßt, so kann es durch Anbringung eines Drahtes, welcher durch das Schlüsselloch geleitet wird, geöffnet werden, oder man geht mit einer Gasmaske oder einem Sauerstoffatmungsapparat schnell in das Zimmer, schließt sofort die Tür hinter sich, öffnet rasch die Fenster und verläßt den Raum wieder. Nach 20 Minuten geht man wieder mit der Gasmaske hinein, bedeckt mit einem gut schließenden Deckel das Gefäß und gießt den Rückstand, wenn Kanalisation vorhanden, ins Klosett und spült tüchtig Wasser nach. Wenn keine Kanalisation vorhanden ist, ist zuvor abseits vom Hause eine Grube auszuheben, in die der Rückstand gegossen und sofort mit Erde bedeckt wird. Nach einer Stunde Fensterlüftung wird an dem Raume die Tür geöffnet und starker Gegenzug hergestellt. Nach 3stündiger Lüftung kann der Raum wieder betreten, dauernd benutzt aber erst den nächsten Tag wieder werden. Polstermöbel, Matratzen und Decken sind vor der Benutzung bei offenem Fenster gut zu klopfen.

Todesfälle, wie sie gelegentlich bei Blausäurevergasungen vorgekommen sind, sind nur auf Fahrlässigkeiten zurückzuführen. Auch wurden große Fehler bei der Ausgasung ganzer Gebäude begangen. Man gast z. B. nie ein mehrstöckiges Gebäude auf einmal aus, sondern nimmt es etagenweise vor, wobei man in der obersten Etage beginnt. Auf den Korridoren hält sich das Ungeziefer meist nicht auf, so daß nur ihre Fußböden mit einer 10%igen Kresollösung gewischt zu werden brauchen.

Neben der Durchgasung von Mühlen mittels gasförmiger Blausäure zur Bekämpfung der Mehlmotte haben sich wässrige 0,5–3%ige Lösungen von Blausäure wirksam gegen Weinbergsschädlinge erwiesen.

In neuerer Zeit wird ein flüssiges Blausäurepräparat Cyclon (Gemisch von Cyankohlensäuremethylester und Chlorkohlensäuremethylester, letzterer als Reizstoff) zur Ausgasung gegen Ungeziefer benutzt. Seine Anwendung ist aber viel kom-

plizierter als die gewöhnliche Ausgasung mittels Blausäure, da zur Verspreuung ein kostspieliger Apparat notwendig ist, der nicht immer sicher funktioniert. Zudem löst Cyclon Lacke und Farben auf und macht Wäsche fleckig.

Im Zusammenhang damit sei erwähnt, daß mit Ausnahme des Chlorpikrins keines der Kampfgase zur Schädlingsbekämpfung Verwendung finden kann, da sie meistens in so hoher Konzentration verwendet werden müßten, daß die Pflanzen abgetötet werden.

Verschiedene Mittel.

Formaldehyd findet nur geringe Verwendung als Insektizid z. B. gegen den Bockkäfer; dagegen benutzt man ihn häufig zum Beizen des Saatgutes in etwa 0,1–1 % iger Lösung.

Die Verwendung von Petroleum ist beschränkt; nur zur Bekämpfung der Reblaus wurde es, zusammen mit Schwefelkohlenstoff, benutzt.

Auch Teer wird wenig angewandt mit Ausnahme von Carbolineum, das besonders in emulgierter Form gegen Blattläuse und Schildläuse wirkt.

Gut bewährt gegen die blatt- und blütenfressenden Schadinsekten unserer Kulturpflanzen haben sich Nicotin und dessen Salze. Ehe man zur Anwendung von gereinigtem Nicotin überging, behalf man sich damit, den gewöhnlichen Tabakabfall teils in Pulverform, teils in Wasser aufgeköcht, zu verwenden; später ging man zur Tabakbeize oder Tabaklauge über, deren Wirkung schon erheblich besser war, aber den großen Nachteil mit sich brachte, daß sie das Obst, z. B. Trauben und Äpfel, verschmierte, wodurch diese erheblich an Marktwert einbüßen. CAPUS, Bordeaux, war einer der ersten, der auf die Verwendung von reinem Nicotin hinwies; auch LÜSTNER, Geisenheim, sprach sich sehr günstig darüber aus, so daß später nur das gereinigte Nicotin zum Pflanzenschutz angewandt wurde. Etwas weniger intensiv als die Base selbst wirken ihre Salze, z. B. das Arseniat, das Sulfat und das Salicylat.

Das Nicotin und seine Salze werden vielfach, allein oder in Verbindung mit Schwefelkohlenstoff und Petroleum- oder Seifenemulsionen, wie sie von FUHR, Offenbach, empfohlen wurden, gebraucht. Statt des Nicotins glaubte man auch das Pyridin anwenden zu können; jedoch hat es keinen besonderen Wert; es könnte höchstens durch seinen schlechten Geruch die tierischen Parasiten etwas vertreiben.

Quassiaextrakt ist ein seit Jahren bekanntes Präparat, welches durch Auskochen von zerkleinertem Quassiaholz mit Wasser erhalten wird; dieser Quassiaextrakt wird gewöhnlich durch Spritzen auf die befallenen Bäume und Sträucher gebracht; er wirkt insektizid, ohne das Obst zu verschmieren; seine Verwendung ist sehr vielseitig; er wird auch mit Seifen und Harzlösungen zusammen gebraucht, denen auch anorganische Präparate, wie Kupfervitriol oder Schwefel, zugemischt werden können.

Vorschriften.

Brand- und Rotpilze des Getreides werden durch Lösungen von Eisenvitriol, Soda, Zinkchlorid vernichtet. Als wirksam haben sich erwiesen: Baden des Getreides in a) Wasser von 52–56°; b) Formaldehydlösung von 0,1 %; c) Quecksilberchloridlösung (1 : 1000) während 15 Minuten (Fusarium) und Sublimoform von HILTNER, anscheinend sublimathaltig; d) Uspulun Bayer, einer alkalischen Lösung von Chlorphenol-Quecksilber (50 g auf 100 kg Saatgut).

Gegen Blattläuse nach BAUMANN, Geisenheim: 1,25 kg Quassiaholz eine Nacht in 10 l Wasser weichen, tüchtig kochen und die Abkochung durch ein Tuch filtrieren. Dem Filtrat setzt man 100 l Wasser zu und löst 2,5 kg Schmierseife in ihm auf.

NESSLERSche Flüssigkeit: 8 Gew.-T. Kaliseife, 12 Gew.-T. Tabakabkochung und 10 Gew.-T. roher Amylalkohol werden in 40 Gew.-T. denaturiertem Spiritus gelöst und mit 200 Gew.-T. Regen- oder Flußwasser versetzt.

Gegen Blattläuse nach HELD, Hochheim: a) Bespritzen mit 1 % iger Lysollösung (nicht ganz ein Eßlöffel Lysol auf 1 l Wasser); b) bespritzen mit 3 % iger Sapocarbollösung; c) bespritzen mit

Petroleumemulsion: 1 l Petroleum wird mit 3 kg Schmierseife derart vermischt, daß man zuerst geringe Mengen der Schmierseife mit dem Petroleum verrührt und dann den Rest der Seife unter gutem Durcharbeiten zusetzt. Das Ganze vermischt man mit 100 l Wasser; d) bespritzen mit konz. Blutlausgift, bestehend aus: 150 g Schmierseife, 200 ccm Fuselöl, 9 g Carbonsäure. Die Bestandteile werden in 1 l Wasser aufgelöst und die Lösung mit der 10fachen Menge nicht zu kalten Wassers verdünnt.

Kalkanstrich gegen Blutläuse: Man bereitet sich Kalkmilch durch Zusatz von so viel Wasser zu frisch gelöschtem Kalk, daß die Flüssigkeit rahmartig dick ist.

Tabakextrakt-Seifenlösung gegen Blutläuse: 1 Gew.-T. Tabakextrakt wird mit 10 Gew.-T. Wasser verdünnt; mit dieser Flüssigkeit werden 2 Gew.-T. Schmierseife innig verrührt und hierauf nach und nach unter gutem Durchmischen noch 90 Gew.-T. Wasser hinzugesetzt.

DUFOURS Lösung gegen Kohlweißlinge: a) 3 kg Schmierseife in 10 l heißem Wasser lösen und unter Umrühren 1 kg Dalmatiner Insektenspulver zuzumischen, zum Schluß mit 90 l Wasser verdünnen; b) 1 kg Tabakextrakt mit 2,5 kg Schmierseife oder 1 kg Kochsalz mischen und mit 100 l Wasser verdünnen. Diese Mittel dürfen nur bei jungen Pflanzen benutzt werden.

Mittel gegen Wanzen: 1 Tl. Xylol wird mit 1 Tl. Benzol gemischt. Das Mittel ist zwar feuergefährlich; aber es tötet die Wanzen und ihre Eier sicher ab und hinterläßt keinen Flecken. Hauptbedingung ist, daß das Mittel in genügender Menge angewandt und die Wanzennester auch wirklich aufgesucht werden.

Mittel gegen Flöhe: Die Flöhe legen ihre Eier in die Ritzen des Fußbodens. Der Fußboden wird in 2 hintereinander folgenden Tagen mit einer 10%igen Kreolinlösung sehr naß gewischt und das Wasser einziehen lassen. Den dritten Tag überstreut man den trockenen Fußboden sowie die Betten mit gutem Dalmatiner Insektenspulver, welches 3 Tage liegen bleibt. Wanzen, Flöhe, Kleidermotten, Schaben lassen sich durch Vergasung mit Schwefeldioxyd (2 Vol.-%) der gut abgedichteten Räume sicher vertilgen.

Kupfervitriol- und Kupfersalzkompositionen in fester und flüssiger Form, gegen pflanzliche und tierische Schädlinge:

Bordelaiserbrühe, Kupfer-Kalk-Brühe: 1–2 kg Kupfervitriol werden in 50 l Wasser gelöst; 0,5–1 kg Kalk werden mit Wasser abgelöscht, die Kalkmilch abgeseiht, auf 50 l verdünnt und mit der Kupfersulfatlösung vermischt. Zur besseren Haftfähigkeit können 7–9% Harzseife oder 10 bis 30% Schmierseife oder Petroleum-Seifen-Emulsion hinzugefügt werden (HOLLRUNG, S. 158).

Kupfer-Kalk-Brühen mit Zucker: Der Zusatz von Zucker bewirkt ein besseres Haften auf den Pflanzen; nach BARTH bildet sich aber auch Kupfersaccharat, welches rasch in das Blattgewebe eindringt.

Nach BARTH: 20 Tl. Kupfervitriol in 400 Tl. Wasser lösen, in eine Lösung von 3 Tl. Zucker in 300 Tl. Wasser eingießen, dann Kalkmilch, hergestellt aus 15 Tl. gebranntem Kalk, 300 Tl. Wasser, hinzufügen und schließlich alles gut durchmischen.

Nach PERRET: 15 Tl. Kupfervitriol, 30 Tl. Fettkalk, 30 Tl. Melasse, 750 Tl. Wasser.

Kupferzucker-Kalkpulver nach HOLLRUNG: 40 Tl. calcinierter Kupfervitriol, 30 Tl. zu Pulver gelöschter Kalk, 10 Tl. gemahlener Zucker. Bei der Anwendung werden zunächst 10 Tl. des Pulvers mit 120 Tl. Wasser gut vermischt und dann noch 213 Tl. Wasser hinzugesetzt. Die Brühe muß sofort nach der Bereitung verwendet werden.

Azurin, Eau céleste, ammoniakalische Kupfervitriollösung: a) 10 kg Kupfervitriol, 15 l Ammoniakflüssigkeit von 22° Bé, 2000 l Wasser; b) 5 kg Kupfervitriol, 1,7 l starkes Ammoniak, 1000 l Wasser.

Arsen-Kupfer-Lösungen gegen Pflanzenschädlinge an Feldfrüchten, Obstbäumen und in Weingärten nach RICH: 20 Tl. Kupfervitriol, 20 Tl. gelöschter Kalk, 2,4 Tl. Schweinfurtergrün, 1500 Tl. Wasser. Der Kupfervitriol wird in einem Teil des Wassers gelöst, das Schweinfurtergrün mit Wasser verrührt und der mit Wasser gelöschte Kalk zugesetzt. Diese Mischung wird mit dem Rest des Wassers vermischt und schließlich zur Kupfervitriollösung unter Durchmischen hinzugegeben. Vor dem Gebrauch ist das Präparat stets aufzurühren.

Burgunder- oder Kupfer-Soda-Brühe: 1 kg Kupfersulfat, 1–1,2 kg kristallisierte Soda, 100 l Wasser. An Stelle der Krallsoda können auch 400–450 g calcinierte Soda benutzt werden. Zur Herstellung wird Kupfersulfat und Soda in je 50 l Wasser gelöst und die Flüssigkeiten unter Rühren vereinigt. Zur Erhöhung der Klebkraft können noch 250 g Leim hinzugefügt werden.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, fertige Mischungen zur Herstellung von Kupfer-Kalk-Brühe herzustellen, die zur Verwendung nur mit Wasser angerührt werden brauchen. Die Mischungen bestanden aus entwässertem Kupfervitriol, Kalk nebst Zusätzen von Schwefelblumen, Steinkohlenpulver u. s. w. Sie haben sich nicht bewährt, da sie nicht genügend Klebkraft besitzen, sich zu rasch absetzen und die Spritzen verstopfen. Eine Ausnahme scheint der Fostit zu machen, der ein Gemisch von 20 Tl. Kupfervitriol mit 35 Tl. Talkum darstellt.

Schweinfurtergrün-Brühen. Man verwendete früher vielfach Aufschlammungen von Schweinfurtergrün in Wasser allein, im Verhältnis von 40–60 Gew.-T. auf 1000 Gew.-T. Wasser, jetzt aber meistens dieses Material in Vermischung mit Kalk auch mit Kupfer-Kalk-Brühen, Arsenikbrühen, Harzbrühen, Seifenlösungen, zur Vertilgung niederer Pilze.

10 Tl. Roggenmehl und 200 Tl. Schweinfurtergrün werden mit je 100 Tl. Wasser zu einem gleichmäßigen Brei verrührt und hierauf unter kräftigem Mischen 800 Tl. Wasser beigegeben. Nach einer andern Vorschrift werden nur 100 Tl. Schweinfurtergrün und 20 Tl. Kalk zu obigem Ansatz verwendet.

Bei Schweinfurtergrün-Brühen wie bei allen Vertilgungsmitteln, welche nicht Lösungen, sondern wässrige Suspensionen darstellen, in denen ein wenn auch noch so feiner fester Körper verteilt ist, ist häufiges Durchmischen während der Anwendung unbedingt erforderlich. Die aufgeschlammten Teilchen haben das Bestreben, sich zu Boden zu setzen, so daß die Flüssigkeit bei dem Verstäuben oder Bespritzen in dem oberen Teile weniger an der eigentlich wirksamen Substanz enthält als der

untere. Hierdurch wird dann eine ungleichmäßige Verteilung und damit naturgemäß auch ungleichmäßige Wirkung erzielt. An Stelle von Schweinfurtergrün wird auch SCHEELSches Grün vorgeschlagen.

Auch harzsaures Kupfer wird nach dem F. P. 385062 als Ungeziefervertilgungsmittel auf Bäumen, Reben u. s. w. verwendet.

Eisenvitriol. Man verwendet Eisenvitriol in wässrigen Lösungen von 6%, 40% und 50% zur Bekämpfung verschiedener Schädlinge, dann aber auch in Verbindung mit Kalk, gelbem Blutlaugensalz (Berlinerblau-Brühe) mit Schwefelsäure. Doch stehen die damit erzielten Wirkungen hinter denen mit Kupfervitriol zurück. Es werden Eisenvitriollösungen gebraucht gegen die Blutlaus, gegen die Blattfleckenkrankheit, gegen Anthraknose oder den schwarzen Brenner und einige andere Pflanzenkrankheiten. Hauptanwendung ist aber die Vertilgung von Unkraut.

Eisenvitriollösung gegen niedere Pilze nach BOLLE: 100 Tl. Eisenvitriol in 200 Tl. Wasser kochend lösen, dann 10 Tl. Schwefelsäure hinzusetzen.

Nach GALLOWAY: 6 kg Eisenvitriol und 250 ccm Schwefelsäure werden in 100 kg Wasser gelöst. Man hat auch Gemische von Eisenvitriol und Kupfervitriol für die Bekämpfung verwendet. Nach PELIKRINI löst man 10 Tl. Eisenvitriol in 50 Tl. Wasser und 10 Tl. Kupfervitriol in 10 Tl. Wasser, mischt beide Lösungen, setzt 800 Tl. Wasser und dann aus 10 Tl. Ätzkalk und 100 Tl. Wasser bereitete Kalkmilch hinzu.

Zur Unkrautbekämpfung, insbesondere zur Bekämpfung des Hederichs, werden etwa 600 l einer 22%igen Eisenvitriollösung auf 1 ha verspritzt. Wirklich gute Ergebnisse werden nur mit Lösungen erzielt; alle sog. Hederichpulver, die Eisenvitriol und Beschwerungsmittel enthalten, geben schlechte Resultate.

Oregonbrühe gegen Schildläuse nach MARLATT besteht aus 18 Tl. gelöschtem Kalk, 18 Tl. Schwefelpulver, 150 Tl. Wasser und 0,15 Tl. Kupfervitriol.

Californische Brühe gegen Schildläuse nach MARLATT ist zusammengesetzt aus 60 Tl. gelöschtem Kalk, 30 Tl. Schwefelpulver, 1000 Tl. Wasser und 20 Tl. Kochsalz; letzteres ist erst kurz vor dem Gebrauch der Flüssigkeit zuzusetzen.

Carbolineum. Herstellung s. Bd. III, 280. Das zur Schädlingsbekämpfung verwendete Produkt ist von wechselnder Zusammensetzung und besteht sehr oft aus hoch siedenden Teerölen. Für seinen Gebrauch kann es mit Seifenlösung emulgiert werden: 6% Seife, 12% Teeröl, 82% Wasser. Bestreichen der Obstbäume im Winter soll Schild- und Blutläuse zum Verschwinden bringen. Im übrigen vgl. HOLLRUNG, S. 226, woselbst auch über Mißerfolge mit Carbolineum berichtet ist.

Petroleum. Petroleumemulsionen werden besonders angewendet gegen Engerlinge, verschiedene Larven, gegen Erdflöhe, Kohlraupen, Spannerraupen, gegen den Heu- und Sauerwurm, gegen die Apfelmotte, junge Kohlwanzen, Cicaden, Blatt- und Schildläuse.

Petroleumpulver. 1. Man vermischt 12 Tl. Rohpetroleum unter beständigem Durchmischen mit annähernd 85 Tl. trockener Erde oder trockenem Sand, so daß ein gleichmäßig durchgetränktes Pulver sich bildet. Geeigneter dürfte Kieselgur sein. — 2. 30 Tl. Sägespäne oder Holzmehl weicher Hölzer werden mit 15 Tl. Rohpetroleum innig vermischt und dann noch so viel Sand oder Erde hinzugesetzt, daß nach tüchtigem Durcharbeiten ein eben noch feuchtes Pulver resultiert. Bei Verwendung von Leuchtöl muß man, der Dünnflüssigkeit Rechnung tragend, seine Menge entsprechend verringern.

Petroleumemulsionen. 200 Tl. Rohpetroleum, 20 Tl. raffiniertes Harzöl, 20 Tl. Destillatolein, 7,5 Tl. Natronlauge von 18° B ϵ und 7,5 Tl. denaturierter Spiritus. Man rührt Mineralöl, raffiniertes Harzöl und Olein in einem Kessel zu einer gleichmäßigen Mischung zusammen. Andererseits stellt man eine Mischung von gleichen Gewichtsteilen Natronlauge und Spiritus her und fügt hiervon vorsichtig so viel zu der Ölmischung, daß diese nach dem Durchmischen klar ist und sich mit Wasser, 9mal so viel als Öl, dauernd emulgiert.

Tabakpräparate. SAJO gibt als gut wirkendes Mittel eine Lösung von 2 Tl. Tabaklaugenextrakt mit 14,5% Nicotiningehalt in 100 Tl. Wasser an; jus ordinaire ist die Bezeichnung für die von der französischen Regierung vertriebene Tabaklauge. Unter der Bezeichnung Black Leaf 40 kommt in Amerika eine Lauge mit 40% Nicotinsulfat in den Handel. Vielfach wird der Tabakextrakt auch mit Schmierseife, Holzgeist, Kupfervitriol und Kochsalz kombiniert.

HOLLRUNG: 50 Tl. Tabakauszug, 0,75 Tl. Schmierseife, 100 Tl. Wasser; gegen die Hopfenlaus. Gegen Blattläuse: 2 Tl. 8%iges Nicotinsulfat, 2 Tl. Schmierseife, 100 Tl. Wasser.

Raupenleime. Man schmilzt: 7 Tl. Holzteer mit 5 Tl. Kolophonium und 5 Tl. schwarzer Seife zusammen, vermischt gut und verdünnt die Masse dann mit 3 Tl. Fischtran. — 2 Tl. schwarzes Pech werden mit 2 Tl. dickem Terpentin zusammengeschmolzen und der Masse noch 37 Tl. Leinöl behufs Verflüssigung zugesetzt. — 5 Tl. Kolophonium, 2 Tl. Schweineschmalz, 2 Tl. Stearinöl, 10 Tl. venezianisches Terpentin.

Die Raupenleime dienen zur Anlegung von Klebgürteln entweder direkt auf den Stamm oder auf eine Unterlage von Pergamentpapier. Die Klebgürtel leisten im Winter gute Dienste durch die Abhaltung der flügellosen Weibchen der Frostspanner und bilden im Sommer einen wirksamen Schutz gegen Raupen, Ameisen u. s. w.

Fliegenleime. 1. 10 ϵ Tl. Kolophonium, 50 Tl. Leinöl über Feuer verflüssigen und 15 Tl. Honig hinzumischen. — 2. 150 Tl. Kolophonium, 50 Tl. Weißpech werden mit 50 Tl. Leinöl zusammengeschmolzen und noch 25–50 Tl. mit etwas Leinöl vermischter Vogelleim hinzugesetzt. — 3. 50 Tl. Sesamöl werden mit 11 Tl. ganz dunklem Kolophonium verschmolzen.

Mittel gegen Ratten und Mäuse. Zur Vertilgung von Ratten und Mäusen verwendet man im allgemeinen als Gifte Arsenik, Phosphor, Strychnin und Meerzwiebel. Die Hauptsache bei dieser Vertilgung spielt die richtige Wahl der Köder. Als Köder kommen in Betracht: Brot, Mehl, Getreide (Weizen, Hafer, Spitzsamen), Fleisch, Fische, Käse, gekochte Kartoffeln, Milch.

Zur Herstellung von Arsenikpaste werden 4 g arsenige Säure, 38 g Schweinefett und 58 g Roggenmehl innig gemischt.

Arsenikpillen werden aus 50 g arseniger Säure, 50 g Roggenmehl und 60 g frischem Käse hergestellt.

Arsenikweizen. Zu einer Lösung von 50 g arsensaurem Kalium in 500 g Wasser fügt man etwa 0,5 g Fuchsin und rührt dann die Flüssigkeit mit 1000 g Weizen zusammen.

Strychninweizen wird aus einer Lösung von 2 g Strychninnitrat in 500 g Wasser, in dem 0,5 g Methylviolett gelöst sind, und 1000 g Weizen hergestellt und bei 30° getrocknet.

Phosphorpillen. Man übergießt 50 g Phosphor mit 500 g warmem Wasser, erwärmt unter Rühren, bis der Phosphor geschmolzen ist, trägt unter weiterem Rühren 2500 g Roggenmehl und allmählich 500 g heißes Wasser ein. Der Teig wird zu Pillen verarbeitet.

Gute Resultate werden auch durch die sog. Barytpillen erzielt, die aus 350 g Bariumcarbonat, 1000 g Wasser und 2500 g Roggenmehl bestehen.

Meerzwiebel. Man bäckt ein 5–6 # schweres Weißbrot und mischt dem Teig $\frac{1}{4}$ # feingewiegte Meerzwiebel zu. Wenn das Brot erkaltet ist, schneidet man es in Scheiben, röstet diese leicht in Schweineschmalz, zerteilt sie in Würfel und legt sie aus. In demselben Verhältnis kann man auch Fleisch, Käse oder andere Köder mischen. In sehr komplizierten Fällen ist es sehr angebracht, die Ratten und Mäuse erst 2–3 Tage mit einem der angegebenen Mittel anzuködern und sie dann mit demselben Köder zu vergiften. Wenn die Ratten und Mäuse nach 1–2 Tagen nicht alle verschwunden sind, so muß man 8–14 Tage mit dem nächsten Auslegen des Giftes warten, da die sehr mißtrauischen Tiere die Präparate vorläufig nicht wieder annehmen.

Die so sehr angepriesenen Ratten- und Mäusetyphusbacillen, die unter allen möglichen Namen in den Handel gelangen, bewähren sich meistens nicht. Im Gegenteil, man kann sich mit der Zeit ganz immune Rattenstämme heranzüchten. So ganz ungefährlich wie die Rattentyphusbacillen immer für den Menschen hingestellt werden, sind sie nicht. In Feld und Garten können Ratten und Mäuse auch durch Eingießen von Schwefelkohlenstoff in die Ratten- und Mäuselöcher wirksam vertilgt werden. In geschlossenen Räumen wirken Vergasungen mit Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd günstig.

Mittel gegen Schwaben, im Volksmunde auch unter den Namen „Preußen, Russen, Franzosen und Kakerlaken“ bekannt: Insektenpulver, Kieselfluornatrium, Schweinfurtergrün; 1 Tl. fein pulverisierter Borax, 1 Tl. Staubzucker, 2 Tl. Weizenmehl gut mischen.

Mittel gegen Ameisen: Insektenpulver, Kieselfluornatrium.

Mittel gegen Kellerasseln: Kieselfluornatrium, Schweinfurtergrün.

Mittel gegen Silberfischchen: Insektenpulver, Kieselfluornatrium.

Literatur: L. E. ANDÉS, Die Vertilgung von Ungeziefer und Unkraut. Wien-Leipzig 1910. — M. HOLLRUNG, Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten. Berlin 1914. — K. MÜLLER, Rebschädlinge und ihre neuzeitliche Bekämpfung. Karlsruhe 1918. — FRH. V. SCHILLINGS Praktischer Ungezieferkalender. — RÜSSLIN, Leitfaden der Forstinsektenkunde. A. Rittershofer.

Schakudo, Schakdo, ist der Sammelbegriff für kunstgewerblich verwendete Legierungen meist japanischer Herkunft, die aus 90–99% Kupfer und 10–1% Gold bestehen, außerdem häufig Antimon enthalten. Durch Behandlung mit einer besonderen Kupferbeize gibt man den daraus gefertigten Gegenständen eine bläulich-schwarze Oberfläche. E. H. Schulz.

Schamotte s. Tonwaren.

Scharlach EC (*Cassella*) ist gleich Biebricher Scharlach (Bd. II, 407). Scharlach für Seide (*BASF*) ist gleich Echtsäureponceau (Bd. IV, 294); (*M. L. B.*) gleich Doppelbrillantscharlach G (Bd. IV, 48). Scharlach GR (*Agfa*), R (*Bayer*) ist gleich Brillantorange R (Bd. III, 88). 2 R extra konz. (*t. Meer*) ist gleich Brillantdoppelscharlach 3 R (Bd. III, 83). G (*Jäger*) ist gleich Motirot G (Bd. VIII, 271). R (*Jäger*) gleich Cerasinrot (Bd. III, 338). 2 R (*Jäger*) gleich Autolrot RL (Bd. II, 61). Goo, 2 Roo, 3 Roo, 3 R, SPG und SP5 R (*Griesheim*); die beiden letzten Marken aus dem Jahre 1914 sind besonders lebhaft, färben gut gleich und sind licht- und schwefelecht. Ristenpart.

Scharlachrot (medicinale) s. Biebricher Scharlach R medicinale, Bd. II, 407. Zernik.

Schellack s. Bd. II, 164.

Schellenmetall sind für kleine Glocken (Schellen) verwendete Legierungen von Kupfer mit Zinn oder auch mit Zink, normalerweise etwa 80% Kupfer und 20% Zinn enthaltend. Die Zusammensetzung schwankt nach Größe und Güte (Klang) der Schellen. E. H. Schulz.

Schieferöl ist das Destillationsprodukt von bituminösem Schiefer. Im Prinzip verfolgt diese Industrie die gleichen Zwecke und bedient sich auch zum Teil derselben Arbeitsmethoden wie die Braunkohlenschwelerei (vgl. Bd. III, 1). Der Ausdruck bituminöser Schiefer bezeichnet Produkte, die von blättriger Braunkohle bis zu asphalthaltigem Gestein schwanken. In der Tat ist die Grenze zwischen ersterer und echtem bituminösen Schiefer nicht leicht zu ziehen, und die Schwierigkeit einer genauen Definition ist schon oft die Ursache von Prozessen gewesen, wenn z. B. das Abbaurecht auf Braunkohle erteilt wurde, und es wurde auf dem Gebiet, für das das Abbaurecht gilt, dann bituminöser Schiefer gewonnen. Im allgemeinen kann man folgende Unterschiede zwischen Schiefer und Braunkohle finden: beim Schiefer höheres *spez. Gew.*, geringerer Wassergehalt, ziemlich hoher Aschengehalt, geringe Löslichkeit in Alkalilaugen, geringe Extrahierbarkeit mit organischen Lösungsmitteln, ziemlich hoher Wasserstoffgehalt. Dies wäre die Begrenzung der Braunkohle gegenüber. Den asphalthaltigen Gesteinen gegenüber ist die Kennzeichnung leichter. Die asphalthaltigen Gesteine geben beim Behandeln mit organischen Lösungsmitteln ihren Bitumengehalt, fast ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen bestehend, an die Lösungsmittel ab. Dieses Bitumen ist schwarz, während die geringe Menge extrahierbarer Bestandteile, die einige Schiefer geben (viele geben überhaupt nichts Lösliches ab), braun gefärbt ist und fast immer verseifbare Bestandteile enthält.

Vorkommen. Die Bitumenschiefer sind verbreiteter, als man gewöhnlich annimmt, obwohl sich nur an einigen begünstigten Flecken eine Schieferteerindustrie entwickelt hat. Fast jedes Land enthält bituminöse Gesteine, teilweise sehr reiche, und daß sie noch nicht die Basis für eine Schieferteerindustrie gebildet haben, liegt zum Teil daran, daß die Lager noch wenig erforscht sind, zum andern aber auch daran, daß die übermächtig gewordene Erdölindustrie ein wirtschaftliches Gedeihen der Schieferteerindustrie zurzeit nicht ermöglicht. Das kann sich aber mit der Zeit ändern, je mehr die Erdöllager der Erschöpfung entgegengehen, und man kann sagen, daß die in den Schieferlagern enthaltene Bitumenmenge voraussichtlich mehr Öl liefern könnte als die erdölführenden Gebiete. Eine Schieferteerindustrie finden wir zurzeit in Schottland, Frankreich, Australien; im Entstehen ist sie in Deutschland, abgesehen von der schon bestehenden vereinzelter Industrie in Messel bei Darmstadt und in Amerika, wo sie schon früher blühte (in den Fünfzigerjahren) und wo ihr nur durch die Entdeckung der Erdölquellen der Boden entzogen wurde. Die weit-aus mächtigste Schieferteerindustrie finden wir aber, wie schon erwähnt, in Schottland in der Nähe von Edinburgh. Sie wurde durch JAMES YOUNG gegründet, der anfänglich (1848) ein kleineres Erdölvorkommen in Derbyshire verarbeitete, nach dessen Erschöpfung er sich dann der Verarbeitung von Torbanit, einem Zwischenglied zwischen Kohle und Schiefer, zuwandte und, nachdem auch dieser erschöpft war, den noch heute die Basis der Industrie bildenden Schiefer verschwelte. Die neue Industrie blühte, bis ihr die Entdeckung der amerikanischen Erdölquellen einen harten Stoß versetzte, von dem sie sich nur erholen konnte, weil sie lernte, ein anfänglich verachtetes Nebenprodukt, das Ammoniak, zu gewinnen, um nun auf der Basis der Erzeugung von Ölen und Ammoniak eine zweite Blütezeit zu erleben. Die Industrie hat England, namentlich im Weltkrieg, als die Zufuhr der Mineralöle zu stocken begann, unschätzbare Dienste geleistet, ist aber jetzt in eine außerordentlich schwere Krisis geraten, da die maßlos gesteigerten Forderungen der Arbeiter das Weiterbestehen der Industrie in Frage stellen. Ein Steigern der Preise für die Produkte, um diese Forderungen auszugleichen, ist nur in beschränktem Maße möglich, da der Preis für die Öle ja durch die Erdölindustrie

bestimmt wird, ebenso wie andererseits der Preis für das Ammoniak durch die Produktion der Gasanstalten und Kokereien bedingt wird. *Graefe.*

Die ältesten Notizen über Schieferöl in Deutschland stammen aus Württemberg, von wo schon 1596 in einer Chronik erwähnt wird, daß „das fließende Steinöl, so Ihrer fürstlichen Gnaden Chymikus PANTALEON KELLER aus dem Schieferstein destilliert“, besondere Heilkraft besitzt. 1856 wurde in Reutlingen die erste Fabrik gebaut, der 1860 die von ZELLER & GMELIN in Göppingen folgte. Nach kurzer Blütezeit erlag die Industrie aber wieder der übermächtigen Konkurrenz des amerikanischen Petroleums, und erst im Kriege ging man wieder energisch an die Ausnutzung der Ölschiefer heran, wobei der württembergische Staat in jeder Weise tatkräftige Unterstützung bot.

Die dortigen Ölschiefer sind Posidonienschiefer und gehören dem oberen Lias an; sie sind besonders reich an Versteinerungen aller Art, die in vorzüglicher Ausbildung die Tier- und Pflanzenwelt des Lias uns überliefert haben. Nach SAUER sind in ihrem Zuge zwei größere Gebiete zu erkennen, die einen höheren Ölgehalt aufweisen; erstens in der näheren und weiteren Umgebung von Göppingen mit einem Ölgehalt von 8%, zweitens um Schönberg—Balingen—Spaichingen mit einem Ölgehalt von 5%. Der ganze Schieferzug erstreckt sich längs des Albrandes von Donaueschingen bis Aalen auf eine Strecke von 150 km. Die mittlere Zusammensetzung gibt SAUER an:

40% Tonsubstanz, 30% Calciumcarbonat mit geringen Beimischungen von Magnesiumcarbonat, 15–20% organische Substanz, aus der man etwa 6% Öl erhält, 7–8% Schwefelkies.

Die wichtigsten in Betrieb befindlichen Unternehmungen sind die 1920 gegründete JURA-ÖLSCHIEFERWERKE A. G., Sitz Stuttgart, mit einem Grundkapital von 16 Millionen M., an denen die staatliche BAU- UND BERGDIREKTION und die Firma ZELLER & GMELIN, Eisingen, in hervorragendem Maße beteiligt sind, und die BAUSTEIN- UND ZEMENT-WERK MÖSSINGEN A. G., Mössingen.

Die in Württemberg anstehenden Posidonienschiefer ziehen, nur durch die vulkanische Einbruchsfäche im Ries unterbrochen, weiter im fränkischen Jura nach Bayern hinein, wo in der Gegend von Bamberg und Bayreuth die wichtigsten Fundplätze liegen. Ihre Ausnutzung hier wird von den BAYER. MINERALÖLWERKEN G. M. B. H., Donndorf bei Bayreuth, in die Hand genommen; man rechnet auf einen durchschnittlichen Ölgehalt von 6,2%.

Ganz andere Ölschiefer besitzt Bayern in den Alpen längs der Tiroler Grenze, und da sie in Bayern und Tirol gleichmäßig ausstreichen, seien sie für beide Länder gleich zusammen behandelt. Es sind dies die nach ihrem besten Vorkommen im Karwendelgebirge benannten Karwendelschiefer; sie gehören dem Keuper an und sind in dem die Voralpen bildenden Hauptdolomit eingebettet. Der Ölgehalt ist höher als bei den Posidonienschiefern, kommt in einzelnen ausgesuchten Stücken bis zu 30% vor und wird sich im Durchschnitt auf etwa 12% halten. Der bekannteste Fundort ist Seefeld in Tirol, wo schon seit dem 15. Jahrhundert Schieferöl ausgeseigert und als Arzneimittel verarbeitet wird. Die hier befindliche Maximilianhütte, Mitte vorigen Jahrhunderts im Besitz des Prinzen MAXIMILIAN, gehört jetzt der Firma CORDES, HERMANNI & CO., Hamburg, und stellt mit einer Belegschaft von etwa 50 Arbeitern das Rohmaterial zur Fabrikation von Ichthyol (s. Bd. VI, 840) her. Eine weitere kleinere Anlage ist im Besitz der chemischen Fabrik G. HELL & CO., Troppau (Tschechoslowakei). Am Nordabhang desselben Gebirgsstocks hat die ÖLSCHIEFER-WERK KARWENDEL G. M. B. H., Krünn (Oberbayern), ausgedehnte Grubenfelder

erworben und darauf eine Destillationsanlage nach dem System FRANCKE-TERN (drehbare Retorte) erbaut. Von hier ziehen Schieferzüge weiter westlich über Garmisch hinaus zum Kramer und nördlich der Loisach entlang über die Landesgrenze; in Bayern haben hier auch das ÖLSCHIEFERWERK KARWENDEL und außerdem die GEWERKSCHAFT GARMISCHZECH in Garmisch Grubenfelder; in Tirol ist bei Reutte am Plansee Ölschiefer gefunden. Ein weiteres ähnliches Vorkommen befindet sich in der Gegend von Obsteig-Mieming im Bezirk Imst, Oberinntal, am Wankberg.

Nach Osten setzen sich die Karwendelschiefer fort bis zum Achensee, wo bei Pertisau und Bächental Werke im Betrieb sind, die der Firma TIROLER STEINÖLWERKE ALBRECHT & Co., Jenbach, gehören, und noch weiter nach Osten sind am Münsterer Berg bei Münster, Unterinntal, die SCHODNICA A. G. FÜR PETROLEUMINDUSTRIE, Wien, und im Kohlenwerk Häring bei Kufstein die SUCHYWERKE A. G., Wien, mit der Errichtung größerer Schwelanlagen beschäftigt.

Eine Statistik über die Entwicklung der Ölschieferindustrie in den Jahren 1908—1913 bringt M. V. ISSER in der Montan-Zeitung, Graz, im Jahre 1919.

Ein weiteres bedeutendes, zu den Ölschiefen gerechnetes Vorkommen in Süddeutschland befindet sich dann noch in Hessen, u. zw. in Messel bei Darmstadt, das allerdings wegen seines hohen Wassergehalts von etwa 45 % kaum als eigentlicher Schiefer, sondern als eine Art Boghead- oder Kannelkohle (s. u.) anzusprechen ist. Die Apparatur (Abb. 25) ist ganz speziell diesem hohen Wassergehalt angepaßt und daher für andere Ölschieferarten nicht verwendbar.

Auch nach Baden streichen in westlicher Richtung die württembergischen Ölschiefer hinüber. Fundpunkte werden genannt bei Langenbrücken und Ubstadt, Mundelfingen, Aselfingen, Achdorf und Fützen; die industrielle Verwertung hat noch nicht begonnen.

In Norddeutschland sind bei Schandelah Lager von Posidonienschiefer, die nach BEYSSCHLAG eine Mächtigkeit von 25 m im Ausgehenden, 30—35 im Muldeninnern zeigen. Über die Verwertung in Korbrost-Generatoren durch die RÜTGERSWERKE s. S. 76.

Weitere Vorkommen in Norddeutschland, welche aber alle noch nicht abgebaut werden, benennt HENGLEIN in Sachsen: bei Wurzen, zwischen Oschatz und Mügeln (Brandschiefer), bei Seiffenhensdorf und Oppelsdorf (Schwelkohle) und bei Saalhausen im Lugau-Ölsnitzer Bezirk (Hornkohle). In Hannover und benachbarten Staaten: im Kreise Siegen und in der Grafschaft Bentheim bis zum Teutoburger Wald, Bückeburger Bergen und Deister (Wealdenschiefer), zwischen Hildesheim und Marienburg (Dörtener Schiefer), bei Werther am Teutoburger Wald (bituminöser Mergelschiefer). Wichtig ist ferner noch der in den Kupferschiefen der Mansfelder Gegend eingebettete Mergelschiefer, durchschnittlich $\frac{1}{2}$ m mächtig mit 8—20 % Bitumengehalt.

Außerdem sind in fast allen europäischen Ländern und in sämtlichen anderen Erdteilen mehr oder weniger bedeutende Ölschieferfunde gemacht, so daß wir hier nur die Vorkommen erwähnen können, die entweder schon industriell ausgenutzt werden oder aber ihrer Natur wegen besonderes Interesse beanspruchen. In Schweden sind sehr ausgedehnte Vorkommen von Alaunschiefen mit dem allerdings geringen Ölgehalt von 3,3—6,5 % zu erwähnen. Zwei Aktiengesellschaften mit bedeutendem Kapital, die SVENSKA SKIFFERWERKEN und SVENSK OLJEINDUSTRIE, konnten aber, trotzdem der Staat sie durch Abnahme des Öles zu Vorzugspreisen unterstützte, sich durch die bloße Ölproduktion nicht halten. Dann nahm sich die SCHWED. INGENIEURWISSENSCHAFTSAKADEMIE der Ölschieferfrage an und errichtete 2 Versuchsanlagen; in diesen ist das Öl nur mehr Nebenprodukt, die Hauptsache das Brennen von Kalk mittels der Gase aus dem Schiefer; auch an eine Kraftzentrale mit Beheizung durch Ölschiefer hat man gedacht.

In Esthland stehen die reichsten Schiefer sicher Europas, vielleicht der Erde an, über die C. GAEBERT in *Braunk.* 19, 597, 613 [1921] eine eingehende Ver-

öffentlichung bringt. Danach handelt es sich dort um zwei ganz verschiedene Horizonte. Der untere Dictyonemaschiefer, dem oberen Cambrium angehörend, ist am mächtigsten in NW.-Esthland, wo er ein Flöz bis zu 5 *m* Stärke bildet und günstig gelagert und bequem abzubauen ist; aber er ist ärmer an Bitumen (insgesamt 16 bis 22%) und ergibt eine Teerausbeute von etwa 41,7 *l* aus der *t* Schiefer. Dagegen ist der Brandschiefer, nach seinem Hauptfundort meist Kukkersit genannt, sehr reich an Bitumen. Er gehört dem Untersilur an, findet sich hauptsächlich im östlichen Esthland bei Wesenberg, Isenhof, Jewe und bildet dort mehrere 20–60, stellenweise bis 80 *cm* starke Flöze, die durch schwache Kalksteinbänke voneinander getrennt sind. Der Kukkersit ist ein gelblichbrauner, milder, leicht zerreiblicher Mergel, reich an organischen Resten, mit einem *spez. Gew.* von nur 1,2–1,6, hat aber einen Gehalt an Gesamtbitumen von 56–70% und ergibt 233 *l* Teer pro *t* Schiefer. Sehr gering ist sein Gehalt an Stickstoff. Die esthnische Regierung, die alle Bodenschätze verstaatlicht hat, ist mit der Erteilung von Konzessionen ziemlich zurückhaltend und macht dabei schwere Auflagen; so ist die rationelle Verwertung dieses uns wertvollsten Ölschiefers erst noch im Werden. Englische Gesellschaften, vor allem CARBOIL SYNDICATE, haben mit Arbeiten begonnen, und auch die esthnische Industrie interessiert sich dafür. Da das Land sonst arm an Brennstoffen ist, wird der Schiefer vielfach als Brennmaterial für industrielle Zwecke, auch für Lokomotivheizung und als Hausbrand verwendet. Im Kothlagebiet beträgt die Verladung zurzeit etwa 10 Waggon täglich und wird voraussichtlich bald auf das Doppelte steigen. Die Produktion für 1921 schätzt man auf 170 000 *t*; das Handels- und Industrie-Ministerium hat hierfür Höchstpreise festgesetzt, u. zw. für das Pud (16,38 *kg*) I., II., III. Sorte 16,50, 13,50, 7,50 esthnische Mark.

Auch aus Sowjet-Rußland werden große und ölreiche Funde gemeldet, und es ist dort ein eigenes Zentral-Schiefer-Komitee des Obersten Volkswirtschaftsrates unter dem Vorsitz des Geologen GUBKIN zum Studium aller diese Industrie betreffenden Fragen errichtet. Simbirsk und Syzran an der Wolga und der Yamburger und Peterhofer Bezirk des Gouvernements Petersburg werden als wichtigste Fundplätze genannt; der Schiefer soll 3000 *W.E.* haben und 15–20% Ölausbeute ergeben. Die Nachrichten über dessen noch in der Entwicklung begriffene Ausnutzung sind bei den in Rußland herrschenden Zuständen natürlich noch recht spärlich. Nach L. LITINSKY (*Petr.* 17, 368, 405 [1921]) hat die Förderung an 3 Stellen begonnen, im Nordgebiet an der Station Weimarn der baltischen Eisenbahn, wo ein dem esthnischen Kukkersit entsprechender Schiefer ansteht, im Wolgagebiet, wo bei Simbirsk Mitte 1920 schon 1100 Arbeiter Beschäftigung fanden, und bei Syzran. Hier ergibt der Ölschiefer eine Ölausbeute von 5–17%. Verwendung findet er außer zum Schwelen zur Erzeugung von Leuchtgas, Beheizung von Maschinen und Lokomotiven, auch zur Zementfabrikation.

Aus den übrigen europäischen Ländern, aus denen Ölschieferfunde gemeldet werden, wie Italien (besonders bedeutend auf Sizilien), dem Balkan u. s. w. liegen noch keine näheren Nachrichten über deren Verwertung vor.

Eine Ölschieferindustrie größten Stiles ist in den Vereinigten Staaten von Amerika in der Entwicklung. Die große Erdölproduktion reicht nach angestellten Berechnungen nicht aus, um den Bedarf im Lande zu decken und die großen Raffinerien dauernd zu beschäftigen; daher soll der Ölschiefer als Reserve herangezogen werden. Das BUREAU OF MINES macht sehr eingehende Vorarbeiten und berichtete nach Mitteilungen von L. SINGER (*Petr.* 16, 17) über den Stand im Mai 1919: Es befinden sich besonders in den Staaten Colorado, Utah, Montana, Nevada und Californien große, leicht zugängliche und ölreiche Schieferlager, die wertvoller sind

als die schottischen, weil die Mächtigkeit größer und der Schiefer bergbaulich leichter zu gewinnen und reicher an Öl ist. Speziell die Coloradoschiefer erreichen eine Mächtigkeit bis zu 450 m, sind im Tagebau zu gewinnen und ergeben 110–380 t Öl aus der t Schiefer (vgl. *Ch. Ind.* 1920, 424).

Die alte Schwelindustrie, die schon 1851 in Pittsburg bestand, ist gleichfalls durch die Erdölfunde gänzlich unterdrückt worden, und die Anlage neuer Fabriken wird nun mit aller Vorsicht und den genauesten wissenschaftlichen und technischen Voruntersuchungen in die Wege geleitet. 1919 bestand noch keine Anlage von großem Betriebsausmaße; mehrere kleinere Werke waren eben vollendet oder im Bau, so in der Nähe von De Beque (Colorado), Watson (Utah), zwei bei Elko (Nevada), eins bei Dillon (Montana), eins in Californien, außerdem noch mehrere Versuchsstationen. Der Bericht des Bureau of mines weist aber ausdrücklich darauf hin, daß die Ölschieferindustrie trotz der günstigen Lage in Amerika keine Aussicht hat, etwa die Petroleumindustrie zu ersetzen, sondern wahrscheinlich nur von lokaler Bedeutung an den Fundorten bleiben wird. Sie bedingt aber Unternehmungen auf großer Basis, erfordert daher immenses Kapital und wird diese Investitionen nur langsam verzinsen. Auf große und schnelle Gewinne kann die Spekulation dabei nicht rechnen; wenn aber erst entsprechende Verfahren ausgearbeitet und ein Markt für die Produkte geschaffen ist, stehen bescheidene, sichere Gewinne in Aussicht.

Für die Methoden zur Verarbeitung wurden zunächst die von Schottland als Vorbild ins Auge gefaßt; man erkannte aber bald, daß sie sich wegen der Verschiedenheit der Schiefer nicht ohne weiteres für amerikanische Verhältnisse eignen, und ist immer unter Führung des Bureau of mines daran gegangen, in eigenen Versuchsanlagen eigene Methoden auszuarbeiten, wobei besonderer Wert darauf gelegt wird, daß alle Nebenprodukte, außer dem Öl auch das Ammoniakwasser und die Schwelrückstände, bestens ausgenutzt werden. Sogar zur Landesverteidigung soll die Ölschieferindustrie herangezogen werden, indem die Regierung umfangreiche Terrains in Colorado (45 440 acres) und Utah (86 584 acres) als „Naval Reserve“ für die Versorgung der Marine mit Öl sich gesichert hat.

Von weiteren Ölschieferfundstellen in außereuropäischen Ländern seien noch ganz kurz erwähnt:

Asien: Mesopotamien und Syrien, wo im Kriege von deutschem Militär aus dem bei El Makarin anstehenden Ölkalk und den Dysodilen des Libanon unter Leitung von R. BEYSCHLAG Öl zum Betrieb der Hedjasbahn gewonnen wurde; ferner in China in der Provinz Fuschun.

Afrika: In Britisch-Südafrika und Transvaal sind reiche Ölschieferfunde gemacht, mit deren Untersuchung die BATAAFSCHE PETROLEUM MIJ., den Haag, beschäftigt ist.

Südamerika: Aus Brasilien werden verschiedene Funde gemeldet, ferner aus Chile die bituminösen Schiefer von Lonquimay, in den Cordilleren gelegen, mit der hohen Ölausbeute bis zu 18%.

Australien: In Neusüdwaales war schon lange eine Schwelanlage in Betrieb, die aber in den Jahren 1910/12 nur etwa 70–90 t Öl jährlich produzierte und später noch weiter zurückging; ferner wurden in Railton-Latrobe in Nordwest-Tasmanien große und ertragreiche Funde gemacht, deren Ausbeutung eine englisch-australische Gesellschaft beabsichtigt.

Verarbeitung. Das Öl ist im Schiefer nicht als solches vorhanden; denn es gelingt bei der Extraktion mit den verschiedensten Lösungsmitteln immer nur, einige Zehntelprozent Extraktivstoffe daraus zu gewinnen; durch Vorbehandlung unter Druck oder mit verdünnten Mineralsäuren steigt die Ausbeute etwas, bleibt aber immer nur

ein kleiner Bruchteil des vorhandenen Gesamtbitumens. Erst durch das Erhitzen bilden sich daraus Öle und Gase, und man kann durch Regelung verschiedener Faktoren, auf die später noch eingegangen wird, den Prozeß je nach Wunsch leiten. Die größte und qualitativ beste Ölausbeute erhält man durch Schwelung bei Temperaturen von 400–500° in geschlossenen Retorten, von denen es die verschiedenartigsten Konstruktionen gibt. Vor allem muß man darauf bedacht sein, die entstehenden Öldämpfe möglichst schnell aus der Retorte abzuführen, ehe sie noch durch Berührung mit den glühenden Retortenwänden oder Schieferstücken sich weiter zersetzen, was durch Einblasen von Wasserdampf oder sonstigen sauerstofffreien Gasen oder durch Absaugen der Öldämpfe geschehen kann. Die Ausbeute an Öl steigt so bis über 70 % des Gesamtbitumens. Der Schwelrückstand behält einen Gehalt von 6–8 % fixem Kohlenstoff, der kaum mehr verwertbar ist; der Rest des Bitumens entweicht als permanente Gase und wird wohl überall im Betrieb selbst verbraucht.

Eine zweite Verwendungsmöglichkeit ist die Entgasung des Ölschiefers bei höherer Temperatur von 1100–1300° zur Leuchtgasbereitung in gewöhnlichen Gasanstalten, wobei das Öl auch als Nebenprodukt gewonnen werden kann. Eingehende Versuche darüber sind in württembergischen Gasanstalten von R. MEZGER vorgenommen; aber der hohe Rückstand von 70 % Mineralsubstanz, der nicht wie der sonst in den Gasretorten verbleibende Koks als Feuerungsmaterial Verwendung findet und daher nicht damit gemischt werden darf, ist schwer zu bewältigen.

Drittens kommt vollständige Vergasung in Generatoren unter Zuführung von Luft und Wasserdampf bei etwa 1000–1200° zur Herstellung von Kraftgas in Frage. Die Öle werden auch hier gesondert gewonnen. Man erhält so ein Gemisch des eigentlichen Generatorgases mit dem Schwelgas von etwa 1000 W. E., das in Gasmaschinen oder Turbinen verbrannt werden kann; aber der hohe Aschengehalt und niedrige Heizwert des Schiefers bedingen so große Generatoranlagen, daß in den meisten Fällen das Verfahren dadurch zu sehr verteuert wird. Es sind auch Kombinationen von Generatoren mit einer eingebauten Schwelretorte, in der der Schiefer bei niedriger Temperatur entgast und die Schweldämpfe gesondert von den Generatorgasen aufgefangen werden sollen, versucht worden.

Schließlich kann man den Schiefer direkt auf dem Rost verfeuern, und schon 1873 hat KARL DORN in Tübingen hierfür eine Spezialfeuerung konstruiert; aber auch hier bleibt zu bedenken, daß der Schlackenrückstand dem Gewicht nach etwa 70, dem Volumen nach 100 % des angewandten Schiefers beträgt und seine Entfernung, zumal die meisten Schieferschlacken leicht backen, schwierig und teuer ist. Die direkte Verfeuerung von Schiefer wird daher, abgesehen von einigen ganz kohlenarmen Ländern, wie Esthland (s. o.), nur ein Nothelf bleiben. In Deutschland wurde während der durch den Krieg bedingten Kohlenknappheit mehrfach Ölschiefer als Kohlenstreckungsmittel vertrieben; auch mit Karwendelschiefer wurden nach eingehenden Versuchen des bayrischen Revisionsvereins in Mischung von 2 Tl. Schiefer mit 1 Tl. oberbayrischer Kohle unter dem Dampfkessel ganz gute Ergebnisse erzielt. Jedenfalls wird aber die Entgasung von Schiefer zur Leuchtgasfabrikation und seine direkte Verfeuerung wegen des hohen Prozentsatzes an nicht brennbaren Stoffen, der unnötig und mit hohen Frachtkosten mitgeschleppt werden muß, nur von lokaler Bedeutung in der Umgebung der Schiefergruben bleiben.

Die beste Verwendungsart ist also die Verschwelung des Schiefers bei niedriger Temperatur, ein Verfahren, das der Tieftemperaturverkokung der Steinkohlen (Bd. VII, 234) entspricht; auch die zahlreichen hierfür konstruierten Apparaturen kann man mit einigen Abänderungen für Schiefer anwenden.

Aber von der Ölproduktion allein kann die Ölschieferindustrie nicht leben, sondern muß noch auf alle weiteren verwertbaren Produkte Rücksicht nehmen; ja es kann vorkommen, daß — wie oben bei Schweden erwähnt — das Öl in die Rolle eines Nebenprodukts herabgedrückt wird. In einigen Fällen verlangt auch die Gewinnung der weiteren Produkte andere Betriebsbedingungen als die des Öles; so muß beispielsweise zum Austreiben des Stickstoffs in Form von Ammoniak die Temperatur auf etwa 800° gesteigert werden, und es bedarf eingehender Kalkulation, ob die Erhitzung von den 500° , die der Schwelprozeß erfordert, auf 800° sich bezahlt macht, was von dem sehr schwankenden Stickstoffgehalt der Schiefer abhängt. In Schottland beträgt die Ausbeute durchschnittlich 16 kg Ammonsulfat pro t Schiefer; der Coloradoschiefer soll noch stickstoffreicher sein, so daß in diesen Ländern die Einnahmen aus dem Ammonsulfat wesentlich ins Gewicht fallen; dagegen ist die Ausbeute daran beispielsweise bei den Karwendelschiefern sehr gering. Sehr günstig wird die Ammoniakgewinnung durch Einblasen von Wasserdampf beeinflusst und steigt dadurch auf mehr als das $2\frac{1}{2}$ -fache der bei trockener Destillation gewonnenen Menge.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil des Ölschiefers ist der Schwefel, an dem am reichsten wohl die Karwendelschiefer sind. Er ist darin in Form von Pyrit vorhanden; ein Teil entweicht beim Schwelprozeß als Schwefelwasserstoff und kann aus den Gasen gewonnen werden; der Rest bleibt in fester organischer Bindung in dem Öl, läßt sich auch beim wiederholten Destillieren und durch Entschwefelungsmittel nur sehr unvollständig daraus entfernen und gibt dem Öl seinen stechenden Geruch und ganz spezifische Eigenschaften, welche für gewisse Zwecke günstig, für andere ungünstig sind. Eine Schwefelgewinnungsanlage aus den Schwel- und Feuergasen, die also Schwefelwasserstoff bzw. Schwefeldioxyd enthalten, wäre vielleicht auf dem kürzlich von A. ENGELHARDT (*Z. angew. Ch.* 34, 293 [1921]) gewiesenen Wege der Überführung dieser Gase in Schwefel nach dem D. R. P. 303862 von Bayer mittels aktiver Kohle gangbar.

Das Schwelwasser, meistens durch Kondensat aus dem eingeblasenen Wasserdampf verdünnt, hat noch keine Verwendung gefunden; die Schwelgase werden wohl überall direkt wieder unter der Retorte oder Dampfmaschine verfeuert.

Dann bleibt noch die Aufgabe zu lösen, den leider größten Bestandteil, den Schwelrückstand, nutzbringend zu verwerten. Seine Zusammensetzung entspricht der Mineralsubstanz und wechselt bei den verschiedenen Schiefersorten sehr. Im großen ganzen handelt es sich um ein Gemisch von Tonsubstanz mit kohlensaurem Kalk; die Karwendelschiefer enthalten dagegen Dolomit, also $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Je nach dem Grade des Brandes ist das Kohlendioxyd mehr oder weniger ausgetrieben; außerdem enthalten die Schwelrückstände als Verunreinigung fixen Kohlenstoff in Menge von etwa 6–8%. Das Nächstliegende ist ihre Verwertung zu Mörtelzwecken. Manche Schieferschlacken werden ohne weiteres nach dem Mahlen einen brauchbaren hydraulischen Kalk ergeben. Auch Mauersteine nach Art der Kalksandsteine lassen sich ohne weiteren Zusatz daraus herstellen; aber der Absatz dieser minderwertigen Mörtelmaterialien ist kein so regelmäßiger und großer, daß der ganze Abfall der Ölschieferindustrie dafür zu verwenden wäre. Es erscheint daher am wirtschaftlichsten, die Schieferrückstände zu dem wertvollsten Mörtel, dem Portlandzement, zu verarbeiten. Für die stark magnesiumhaltigen Schiefer muß eine andere Verwendungsart der Rückstände gesucht werden.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Prosperität eines Unternehmens ist nun die Qualität des Schieferöls und die Art seiner Verwendung. In Schottland ist längst nachgewiesen, daß man nicht nur auf schnellen Durchsatz und somit hohe

Ölproduktion allein sehen soll; vielmehr wurde die Schweldauer immer verlängert und mehr Wasserdampf aufgegeben; die rasche Ölproduktion erfolgt oft auf Kosten der Qualität des Öles. Jedenfalls muß man den Prozeß so leiten, daß das Rohöl unzersetzt anfällt; denn ein Überhitzen in der Retorte zerstört zuerst die wertvollen Schmieröle.

Die Zusammensetzung der Öle variiert noch mehr als die der Schiefer. Schon das *spez. Gew.* schwankt von etwa 0,875 bei den schottischen, 0,90–0,98 bei den amerikanischen bis ganz nahe an 1,00 und auch darüber bei den Karwendelölen. Paraffin ist bei den Schotten und Amerikanern ein Hauptprodukt und fehlt vollständig in den Karwendelölen, bei denen selbst die höheren Fraktionen bei -20° noch vollkommen dünnflüssig bleiben. Auch der Gehalt an Pyridinbasen ist sehr wechselnd. Als allgemeine Eigenschaften kann man angeben, daß die Öle viel ungesättigte Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe, wenig cyclische Verbindungen und viel Schwefel enthalten.

Der Raffinationsverlust in Schottland mit fast 23% des Rohöles ist sehr hoch, wenn man bedenkt, daß die amerikanischen Petroleumraffinerien mit nur $3\frac{1}{2}$ –4% Verlust arbeiten. Er fällt wirtschaftlich doppelt ins Gewicht, weil er nicht nur ein tatsächliches Manko an wertvoller Ware bringt, sondern auch durch die Kostspieligkeit des Verfahrens noch Geld kostet. Die amerikanischen Ölschieferinteressenten geben sich daher die größte Mühe, bessere Raffinationsverfahren zu finden; auf die niedrige Höhe, wie sie bei der Petroleumverarbeitung erzielt wird, wird sich allerdings der Raffinationsverlust beim Schieferöl seiner chemischen Zusammensetzung wegen nicht bringen lassen. Bei dem jetzigen schottischen Verfahren gehen aber jedenfalls auch Bestandteile verloren, die noch Verwertung finden könnten. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bleiben zum Teil in den Fertigprodukten; zum Teil, soweit sie zur Polymerisation neigen, bilden sie Harze und müssen entfernt werden. Ferner dürfte die Bildung saurer und basischer Teerprodukte einen wesentlichen Teil des Verlustes verursachen, und es wären Versuche zu machen, diese Produkte für sich zu gewinnen. Der Schwefel bleibt größtenteils in den Ölen. Die durch den Raffinationsprozeß gewonnenen Endprodukte sind ähnliche, wie sie aus Petroleum oder Teerölen hergestellt werden.

Von größter Wichtigkeit für die Ölschieferindustrie, namentlich die Werke, die wegen schwieriger Abbau-, Transportverhältnisse u. s. w. teuer produzieren, ist es, auf chemischem Wege aus den Rohölen wertvollere Produkte herzustellen. Sehr nahe liegt die Verarbeitung zu pharmazeutischen Produkten, und hier finden wenigstens die besonders schwefelreichen Karwendelöle bereits guten Absatz. Schon das Rohöl wird, wie die oben zitierte württembergische Chronik von 1596 beweist, seit langer Zeit als heilkräftig geschätzt; in Oberbayern und Tirol kennt man es unter dem Namen Steinöl längst als Heilmittel für Mensch und Tier; bei der schweren Epidemie von Maul- und Klauenseuche 1920 hat es mit bestem Erfolg als Vorbeugungsmittel gegen Ansteckung sowie zum Desinfizieren und Abheilen der Wunden gedient.

Daß es gelingen muß, aus dem Rohöl die wirksamen Teile rein abzuscheiden und so Präparate herzustellen, die noch die unangenehmen, dem Rohöl eigentümlichen Nebenwirkungen vermeiden, steht außer allem Zweifel. Ein solches ist das allbekannte, aus Karwendelöl hergestellte Produkt, das von CORDES, HERMANNI & CO., Hamburg, unter dem Namen Ichthyol, von anderen chemischen Werken unter anderen Namen in den Handel gebracht wird (s. Bd. VI, 840); fast geruchlose Präparate mit über 10% Schwefel hat H. SCHEIBLER (s. S. 78) hergestellt.

Ein weiteres Verwendungsgebiet wie für andere Teeröle, so für die aus Schiefer stammenden, ist die Herstellung von Kunstharzen, Cumaron und ähnlichen Produkten, und hier ist man über das Versuchsstadium im Laboratorium schon hinaus und mit der Einführung in die Praxis beschäftigt. C. Steffens.

Die schottische Schieferindustrie. Ihr Ausgangsmaterial bildet der bituminöse Schiefer am Südufer des Firth of Forth westlich von Edinburgh. Der Schiefer gehört dem Untercarbon an. Er ist organischen Ursprungs und zeigt oft noch Reste von Fischen, Muscheln und Farnen. Er ist schwarz bis bräunlich gefärbt und zeigt manchmal glänzende Druck- und Gleitflächen; er schwärzt beim Reiben den Finger nicht und gibt sein Bitumen auch dann nicht beim Extrahieren an organische Lösungsmittel ab, wenn er so viel von ihm enthält, daß er beim Schwelen 50–70 % Destillat liefert. Die Schiefer schwanken natürlich je nach dem Gehalt an organischen Bestandteilen sehr in ihrer Güte. Ein guter Schiefer, wie er in Broxburn verarbeitet wurde, zeigte 25 % flüchtige Bestandteile beim Erhitzen. Der Rückstand enthielt 70 % Asche und 5 % Kohlenstoff. Der Schiefer selbst enthielt 1,4 % S, 19 % C, 3 % H und 0,5 % N.

Der Stickstoffgehalt, der wichtig für die Ammoniakausbeute ist, schwankt bis zu 3 % aufwärts. Die Asche besteht zum größten Teil aus kieselaurer Tonerde und Eisenoxyd. Der Abbau erfolgt fast ausschließlich im Tiefbau, da die Flöze sich mehrere hundert Meter unter der Oberfläche befinden. Wenn der Schiefer gefördert ist, gelangt er erst in Brechwerke, die das meist große Platten bildende Material zerkleinern. Durch Förderbänder wird es dann in Vorratsbehälter transportiert, die sich über den oberen Mündungen der Schwelretorten befinden. Zumeist sind 2 Arten von Retorten in Gebrauch, die HENDERSON-Retorte (Abb. 21) und die BRYSON-Retorte (Abb. 22), nach ihren Konstrukteuren benannt. Beide Retorten bestehen aus einem oberen Teil *a*, der aus Eisen hergestellt ist, und einem unteren *b*, aus feuerfestem Stein gemauerten. Im oberen Teil, der auf etwa 400° gehalten wird, erfolgt die Zersetzung des Bitumens und Verflüchtigung der dabei entstandenen Öle; der untere, etwa 700° heiße Teil dient vor allem zur Umsetzung des im Schiefer vorhandenen Stickstoffs in Ammoniak.

Bei der HENDERSON-Retorte (Abb. 21) ist eine gezahnte Welle *i* angebracht, die sich langsam dreht, wodurch der Schiefer in ständiger Bewegung bleibt und ein Zusammenbacken der Stücke verhindert wird. Der ausgeschwelte Schiefer fällt in den eisernen Kasten *d* und wird in Huntewagen abgelassen. Die Schweldämpfe entweichen durch den Abzug *e* nach der Vorlage *f*. Bei der BRYSON-Retorte (Abb. 22) ist ein Fülltrichter *c* angebracht, und die Entleerung des ausgeschwelden Schiefers erfolgt auf etwas andere Weise.

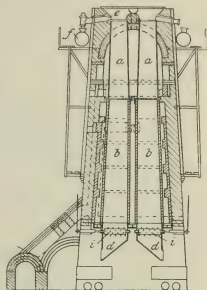


Abb. 21. HENDERSON-Retorte.

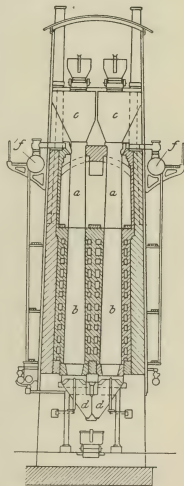


Abb. 22. BRYSON-Retorte.

Die Retorten werden zu Batterien von je 64 Retorten vereinigt (Abb. 23). Jede Retorte vermag täglich etwa 4—5 t Schiefer abzuschwelen und faßt etwa 15 t Schiefer. Die Länge einer Retorte beträgt etwa 10 m. In den unteren Teil der Retorte wird Wasserdampf eingeleitet. Einmal wird dadurch der in dem Schiefer

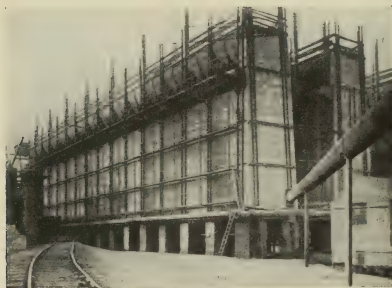


Abb. 23. Retortenbatterie der PUMPHERSTON OIL COMPANY in Pumpherstone (Glasgow).

nach dem Schwelen verbleibende Kohlenstoff mit dem Wasserdampf zu Wassergas umgesetzt, zum andern wird aber die Ammoniakausbeute wesentlich erhöht, weil das gebildete Ammoniak dadurch, daß es durch den Wasserdampf schnell aus der heißesten Schwelzone entfernt wird, vor Zersetzung bewahrt wird. Der ausgeschwelte Schiefer wird kontinuierlich am unteren Ende der Retorte abgezogen und, da man für ihn bis jetzt noch keine nutzbringende Verwendung gefunden hat, in großen Halden in der Nähe der Fabriken

aufgehäuft. Außer diesem Rückstand wird beim Schwelen Gas, Teer und Ammoniak erhalten. Eine Probe des Gases zeigte folgende Zusammensetzung:

26% CO_2 , 1,2% C_nH_m , 1% O , 7,8% CO , 9,2% CH_4 , 38% H , 16,2% N .

Das Gas, das die Öldämpfe und das Ammoniak mit sich führt, wird durch

Exhaustoren abgesaugt und passiert dabei eine aus vielen Rohren, die mit Luft gekühlt werden, bestehende Kondensationsanlage (Abb. 24). Für jede Tonne verschwelen Schiefer sind ungefähr 400 cbm Gas abzusaugen. In den Kühlern scheiden sich Teer und Ammoniakwasser ab, die in Gruben voneinander getrennt werden. Die letzten Spuren Ammoniak werden dem Gase durch Waschen mit Wasser entzogen, und schließlich wird das Gas, ehe es zum Heizen der Schwelöfen ver-



Abb. 24. Kondensationsanlage für das rohe Schieferöl.

wendet wird, mit Schweröl gewaschen, das aus ihm die leichten dampfförmigen Kohlenwasserstoffe herauswäscht. Das Waschöl wird darauf mit Dampf abgetrieben und vom Benzin befreit, wandert dann wieder zurück zu den Waschtürmen und macht so einen fortwährenden Kreislauf durch. Das Ammoniakwasser wird mit Schwefelsäure neutralisiert, eingedampft und auf Ammoniumsulfat verarbeitet (s. Bd. I, 405).

Aufarbeitung des Teeres. Der Teer ist eine dunkelbraune, in der Kälte durch Ausscheidung von Paraffin butterartig erstarrende Flüssigkeit vom *spez. Gew.* 0,860–0,960. Die Destillation und auch die chemische Behandlung erfolgt im wesentlichen nach denselben Prinzipien wie die Destillation des Braunkohlenteers (s. Bd. III, 1 ff.). Die Destillierblasen sind nur wesentlich größer als die der Braunkohlenteerdestillation und stehen, wie auch die Retorten, Dampfkessel und ähnliche Hilfsapparate, im Freien, was in dem milderen schottischen Klima möglich ist. Die paraffinfreien Öle werden von den paraffinhaltigen getrennt aufgefangen, die Öle dann mit Schwefelsäure und Natronlauge behandelt und die paraffinhaltigen durch künstliche Kühlung zur Krystallisation gebracht. Die Krystallisatoren sind ähnlich wie die Bd. III, 21 beschriebenen Krystallisatoren von PORGES-NEUMANN. Die abgekühlten Paraffinmassen werden durch Filterpressen gedrückt und die Paraffinschuppen vom paraffinfreien Öl getrennt.

Das Paraffin wird nicht wie früher das Braunkohlenteerparaffin durch Pressen mit Benzin gereinigt, sondern durch Schwitzen. Die ölhaltigen Schuppen werden aufgeschmolzen und in große flache Pfannen gegossen, in denen feine Drahtnetze quer ausgespannt sind. Zuerst wird etwas Wasser in die Pfanne gefüllt, so daß es gerade über das Drahtnetz ragt, dann wird die Paraffinmasse daraufgegossen und erstarren lassen. Hierauf wird das Wasser abgelassen, so daß der Paraffinkuchen nunmehr auf dem Drahtnetz ruht. Nunmehr wird der Raum, in dem die Pfannen stehen, schwach erwärmt, u. zw. so weit, daß die Temperatur etwas unter dem Schmelzpunkt des Paraffins bleibt. Öl und Weichparaffin werden flüssig, tropfen durch das Drahtnetz ab und nehmen die färbenden und riechenden Bestandteile mit sich. Nachdem das Paraffin genügend gereinigt ist, wird die Temperatur bis über seinen Schmelzpunkt erhöht. Das geschmolzene Produkt wird mit Entfärbungspulver behandelt, um die letzten Spuren von Geruch und Farbe wegzunehmen, schließlich in Formen gegossen und ist dann fertig zum Verkauf. Ein Teil wandert auch gleich in flüssiger Form zur Kerzengießerei, die mit den größten Fabriken verbunden ist. Neuerdings hat man statt der Schwitzpfannen Schwitzzylinder aufgestellt, die wenig Platz beanspruchen und in denen nicht eine Paraffintafel geschwitzt wird, sondern ein Paraffinzylinder, der nicht nach unten wie bei der Paraffintafel, sondern durch einen Siebzylinder, durch den die zu entfernenden Bestandteile abfließen, nach innen abgegrenzt ist. Nachstehend ist ein Destillationsschema aus der schottischen Schieferteerindustrie angegeben. Diese Destillationsschemata bedeuten natürlich, wie auch in der Braunkohlenteerindustrie, kein feststehendes Aufarbeitungsprogramm, sondern ändern sich je nach der Fabrik und den Bedürfnissen des Marktes (s. Destillationsschema S. 74).

Wie man sieht, werden hierbei noch einige andere Produkte gewonnen als aus Braunkohlenteer. Das erste ist das Benzin, das vor allem zum Betrieb von Automobilmotoren benötigt wird. Das leichte Benzin hat ein Gewicht von 0,660–0,690, das schwere ein solches von 0,720–0,750. Das ferner gewonnene Brennöl gleicht etwa dem Petroleum oder dem Solaröl der Braunkohlenteerindustrie. Es hat einen sehr hohen Flammpunkt und wird vor allen Dingen gern zur Beleuchtung von Leuchtschiffen, Leuchtbojen und Leuchttürmen verwendet, da es lange Zeit brennen kann, ohne den Docht zu verharzen oder zu verkrusten. Die Gasöle werden, wie schon ihr Name sagt, zum Carburieren von Wassergas oder zum Betriebe von Dieselmotoren gebraucht; schließlich werden noch, was gleichfalls aus Braunkohlenteer ohne weiteres nicht möglich ist, Schmieröle gewonnen, die einmal zum Schmieren von Lagern, zum andern aber auch in der Spinnerei zur Einfettung von Wolle oder Baumwolle verwendet werden, da sie nicht wie fette Öle dazu neigen, sich im Gemisch mit Faser-

wurde sie, wie auch die schottische Industrie, durch das Aufkommen der Petroleumindustrie schwer bedroht, erstarkte aber allmählich wieder durch einen Schutzzoll und energische Unterstützung der französischen Regierung. Zurzeit bestehen 3 Gesellschaften in Frankreich, die sich mit der Verwertung von Bitumenschiefer befassen:

1. LA SOCIÉTÉ DES SCHISTES BITUMINEUX D'AUTUN in Autun mit einer jährlichen Produktion von 100 000 t Bitumenschiefer;
2. LA SOCIÉTÉ DUCHET DE LA TOURFONDUE ET CIE. in Buxières (Allier) mit einer jährlichen Produktion von 28 000 t Bitumenschiefer;
3. LA SOCIÉTÉ DES MINES DE BOURBON ST. HILAIRE in St. Hilaire (Allier) mit einer jährlichen Produktion von 30 000 t Bitumenschiefer.

Der Schiefer wird im allgemeinen in viel geringerer Tiefe gewonnen als in Schottland. Im Becken von Autun beträgt die Tiefe der Schächte etwa 60 m, im Becken von Buxières etwa 200 m. Das Schwelen geschieht in Retorten, die sich an die früher in Schottland üblichen YOUNG-BEILBY-Retorten anlehnen; die Kondensation ist wie dort eine Luftkondensation, die aber wegen der Temperaturunterschiede im Sommer und Winter so eingerichtet ist, daß man einzelne Teile ausschalten kann. Pro t Schiefer gewinnt man etwa 75 kg Teer vom spez. Gew. 0,900 und 5–6 kg Ammoniumsulfat. Der Teer ist viel paraffinärmer als der schottische Teer, so daß man im allgemeinen auf die Gewinnung des Paraffins verzichtet. Er lieferte bei der Destillation nach Angaben der SOCIÉTÉ DES MINES DE BOURBON ST. HILAIRE:

4% Leichtbenzin vom spez. Gew. . 0,730–0,735	8,5% Schmieröl und Gasöl vom spez. Gew. 0,880
2% Schwerbenzin " " " . 0,760	10% " " " " " . 0,900
21% Leuchtöl " " " . 0,810	24% Goudron " " " " " . 1,000
8,5% Schmieröl " " " . 0,845	1% Retortenkoks
und Gasöl " " " . 0,845	18% Gas- und Raffinationsverlust

Die Ausbeuten der anderen Gesellschaften unterscheiden sich nicht wesentlich von den angegebenen.

Nach FABER (*Petr.* 1917, 538) betrugen die Gewinnungskosten von 100 kg Rohteer, die aus 2–3 t Schiefer erzeugt werden, 13,68 Fr. (vor dem Weltkrieg), u. zw. entfällt auf die Gewinnung des Schiefers 9,10 Fr., auf die Schwelarbeit 2,20 Fr., auf die Raffination 2,38 Fr.

Die deutsche Schieferteerindustrie. Eine deutsche Schieferteerindustrie hatte schon früher am Rhein bei Bonn bestanden, die sich mit der Aufarbeitung einer Art Blätterkohle befaßte, aber infolge der Entdeckung des Erdöls in Nordamerika einging, wie auch die ähnliche Industrie im östlichen Nordamerika. Ferner hat man große Versuche angestellt, um den bei Reutlingen vorkommenden Bitumenschiefer zu verwerten; doch erwies sich auch diese Industrie gegenüber der Konkurrenz des Erdöls nicht als lebensfähig. Erst im Jahre 1885 begann man wieder dem Vorkommen von Bitumenschiefer mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden und begründete in Messel bei Darmstadt eine Schwelindustrie. Das dort geförderte Material ist kaum als richtiger Schiefer, der mit dem schottischen und französischen verglichen werden kann, anzusprechen, da es etwa 45% Wasser enthält, während Schiefer selbst sehr wasserarm ist. Andererseits ist aber auch sein Aschengehalt sehr groß (gegen 30%), so daß es auch nicht einer eigentlichen Kohle gleichzusetzen wäre. Das Material ist aus papierdünnen Blättchen geschichtet und steht deshalb dem Dysodil oder Blätterschiefer nahe. Beim Schwelen liefert es etwa 50% Schwelwasser, 8% Teer, 36% Rückstände (aus den Mineralbestandteilen sowie etwas Koks bestehend) und 6% Gas. Das Schwelwasser enthält ziemlich viel Ammoniak. Die Ammoniakausbeute wird sehr erhöht, wenn man, wie es auch in der

schottischen Industrie geschieht, die trockene Destillation unter Zuführung reicher Mengen Wasserdampf vornimmt (Verfahren von GROUVEN). Der dazu dienende Apparat ist durch *D. R. P.* 200 602 (1906) geschützt und in Abb. 25 wiedergegeben.

Die Retorte arbeitet in 3 Stufen. Im Teil *c* findet das Trocknen der Kohle statt, im Teil *b*, der ebenso wie Teil *c* aus Eisen besteht, das Schwelen und schließlich im Teil *a*, der aus Schamotte gemauert ist, die Wassergaserzeugung. Der Wasserdampf, der zur Wassergasbildung nötig ist, wird durch Ventilatoren *G* am oberen Teil von *c* abgesogen und zum Teil bei *g* in das untere Ende von *a* eingepreßt, wo er sich mit dem hoch erhitzten Kohlenstoff zu Wassergas umsetzt. Aus 100 *kg* verschwelter Kohle werden etwa 30 *cbm* Wassergas von etwa 3000 *Cal.* Heizwert gewonnen, die nicht allein zum Beheizen der Retorten ausreichen, sondern noch Gas zum Betreiben von Dampfkesseln und Motoren übrig lassen. Die am unteren Ende von *a* abgezogene Schlacke wird schließlich auf Halden gefahren.

Aus dem Schwelgas wird durch Kondensation der Teer gewonnen, das Ammoniak, das aus dem teerfreien Gase durch verdünnte Schwefelsäure ausgewaschen wird, soweit es sich nicht schon mit dem Schwelwasser abgeschieden hat, und schließlich noch durch Waschen mit schwereren Ölen das in Dampf-form im Gase vorhandene Leichtöl oder die Naphtha. Das Auswaschen und Gewinnen der Naphtha geschieht in ähnlicher Weise wie in der schottischen Industrie.

Der Teer wird in Destillationsblasen von etwa 8000 *kg* Fassungsvermögen aufgearbeitet; der dickflüssige Rückstand, der entsteht, wenn der größte Teil des Teeres destilliert ist, wird auf besonderen Rückstandsblasen zur Trockne destilliert und gibt einen Koks, der ähnlich wie der Braunkohlenteerkoks ein Ausgangsmaterial für Elektroden und Bogenlampenkohlen ist. Die Fraktionen des Teeres sind Rohnaphtha, Gasöl und Paraffinmasse. Letztere gelangt nach der Reinigung mit Schwefelsäure und Natronlauge zur Krystallisation, ohne daß sie vorher in Weich- und Hartparaffinmasse getrennt war. Das Ablauföl wird zum Teil auf Schmieröle aufgearbeitet. Die Paraffinschuppen werden nicht an Ort und Stelle weiter gereinigt, sondern im Rohzustande verkauft, zum Teil an die Braunkohlenteerdestillationen, von denen sie zusammen mit den Braunkohlenteerparaffinschuppen gereinigt werden. In Messel werden jährlich etwa 150 000 *t* Schiefer verschwelt und daraus etwa 13 000 *t* Teer gewonnen.

Neuerdings hat man Versuche gemacht, die Schieferleerindustrie in Württemberg wieder neu zu beleben, und es sind von der Firma ZELLER & GMEIN in Eislingen große Versuche angestellt worden, den Schiefer in langen rotierenden Retorten zu schwelen. Der Bitumenschiefer ist in Süddeutschland zwar in großen Mengen vorhanden, jedoch durchschnittlich sehr arm, so daß es fraglich ist, ob den Versuchen Erfolg beschieden sein wird. Besser scheint es um Projekte zu stehen, den in Oberbayern vorkommenden Bitumenschiefer, der teilweise über 15 % Teer gibt, zu verarbeiten; doch sind diese Arbeiten bis jetzt noch nicht in Angriff genommen worden. Ferner sind große Anlagen in Schandelah in Braunschweig von den RÜTGERSWERKEN A.-G. errichtet worden, die zur Ausbeutung der dortigen Schieferlager dienen sollen und den Schiefer nicht in Schwelöfen, sondern in Generatoren

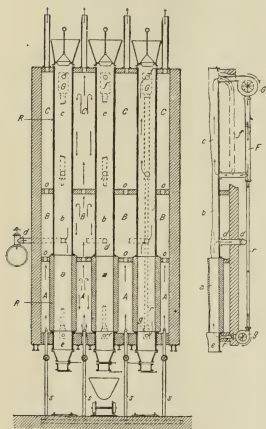


Abb. 25 a u. b.

Schelöfen des *D. R. P.* 200 602.
R Retorte; *d* Ausgang für Wassergas und Destillationsdämpfe; *G g* Gebläse;
F f Zirkulationsröhren; *A B C* Heizkammern mit den Öffnungen *o*; *S* Zuführungsröhren für das Heizgas.

aufarbeiten. Der Unterschied zwischen den Schwelöfen und den Generatoren besteht bekanntlich darin, daß erstere von außen, letztere von innen geheizt werden, u. zw. dadurch, daß man am unteren Ende des Generators Luft einbläst, wodurch die Kohle, der Schiefer, oder welches Bitumenmaterial man sonst verarbeitet, verbrannt wird (Bd. VII, 221). Durch die heißen Verbrennungsgase wird dann das am oberen Teil des Generators befindliche Material abgeschwelt, und die Schweldämpfe mischen sich mit dem Generatorgas. Bei manchen Konstruktionen ist darauf Rücksicht genommen, die teerreichen Schwelgase von den Generatorgasen zu trennen, u. zw. dadurch, daß man am oberen Teil der Generatoren Schwelzylinder einhängt (Bd. VII, 236). Durch Abkühlen und Waschen wird den Schwelgasen der Teer entzogen, die Schwelgase dann mit Generatorgasen vermischt und aus diesem Gasgemisch durch Waschen mit Schwefelsäure in der Wärme das Ammoniak ausgewaschen. Das Verfahren ist noch in der Durchbildung begriffen, da sich verschiedene technische Schwierigkeiten dabei gezeigt haben. Für Braunkohle ist es schon ziemlich entwickelt, und die DEUTSCHE ERDÖL A.-G. hat in Rositz schon eine große Anlage in Betrieb, während die RÜTGERSWERKE mit einer ähnlichen Anlage in der Nähe von Merseburg noch mit Versuchen beschäftigt sind, da sich der Verarbeitung der rohen Förderkohle im Generator Schwierigkeiten entgegenstellen. Aus diesem Grunde arbeitet die DEUTSCHE ERDÖL A.-G. in Rositz mit Briketts. Wenn es gelingen würde, eine Methode zur Aufarbeitung der deutschen Schiefer zu finden, die gestattet, noch armen Schiefer mit Gewinn zu verschwelen, so wäre die Mineralölfrage für Deutschland so gut wie gelöst, da viele Millionen t Öl aus dem deutschen Ölschiefer gewonnen werden können.

2 Schiefer aus Württemberg ergaben beim Schwelen folgendes Resultat:

	Schiefer von Boll	Schiefer von Ohmenhausen
Gesamter Destillationsverlust . . .	13,16%	17,22%
Öl	4,14%	6,72%
Gas	3,72%	5,24%
Wasser	5,30%	5,76%

Weitere Schieferteerbetriebe. Große ausgiebige Schieferlager finden sich ferner in Australien. Ein guter australischer Schiefer lieferte 60 % Teer, 2 % Wasser, 35 % Rückstand, 3 % Gas. Es hat sich auch in Australien eine Schieferteerindustrie entwickelt, die im wesentlichen Öl erzeugt (Paraffin wird so gut wie nicht gewonnen) und die sich zum Teil der schottischen Aufarbeitungsmethoden bedient. Weitere Schieferlager finden sich in Colorado in den Vereinigten Staaten. Die Lager sollen außerordentlich mächtig sein, sich auf 200 km Länge, in unbekannter Breite, erstrecken und ungefähr 10 % Teer liefern. Nur der große Mineralölreichtum Amerikas hat bis jetzt gehindert, die einst in den Vereinigten Staaten blühende Schieferteerindustrie zu beleben. Schweden hat gleichfalls große Lager von Bitumenschiefer, die jedoch nicht sehr reich sind und etwa den französischen Schiefnern ähnliche Ausbeuten ergeben. Es hat sogar in den Neunzigerjahren des vorigen Jahrhunderts eine kleine Fabrikation bei Gösäter in Westgotland bestanden, die etwa 100 t Öl erzeugte, jedoch infolge technischer Unzulänglichkeit wieder einging. Neuerdings ist von FABER vorgeschlagen worden, die Vorkommen von Bitumenschiefer in Luxemburg auszubeuten (*Petr.* 1917, Nr. 10), die dort in einer Ausdehnung von 80–90 qkm bei einer Mächtigkeit von 10–12 m vorkommen und etwa 3–5 % Rohöl beim Schwelen geben. Da die Schiefer ziemlich arm sind, würde für die wirtschaftliche Aufarbeitung dasselbe gelten wie für die Aufarbeitung der württembergischen Schiefer, nämlich daß noch die geeignete Methode gefunden werden müßte, diese armen Schiefer mit Gewinn zu verarbeiten. Wichtig wäre natürlich in solchem Fall, die Gewinnung von Öl mit der von Ammoniak zu vereinigen, worauf bei den bis jetzt angestellten Versuchen noch nicht genügend Rücksicht genommen worden ist. Namentlich wenn

es gelingen sollte, im Generator die armen Schiefer zu verschwelen, würde das dem Entstehen einer Industrie sehr förderlich sein, da im Generator auch die in den Schwelrückständen vorhandenen Kohlenstoff- und Stickstoffmengen nutzbar gemacht werden, die beim Schwelprozeß mit auf die Halde gehen.

Eine besondere Bedeutung kommt einem bituminösen asphaltartigen Gestein zu, das bei Seefeld in Tirol 1300–1600 *m* über dem Meeresspiegel gefunden wird; weitere Vorkommen finden sich im Kanton Tessin, in Oberitalien und in Südfrankreich. Es scheint nach Petrefakten, die man vielfach in ihm findet, vorweltlichen Fischen und Seetieren sein Dasein zu verdanken. Beim Schwelen liefert es außer einem pechähnlichen Rückstand ein flüchtiges Öl, das sog. Ichthyolrohöl (von ἰχθύς, Fisch), das sich wesentlich von den Destillationsprodukten der gewöhnlichen bituminösen Schiefer unterscheidet. Es ist gelbbraun gefärbt, durchsichtig, etwas fluoreszierend, vom *spez. Gew.* 0,865 und durchdringendem Geruch, in Wasser unlöslich. Bei der Destillation gehen etwa 6 % bei 100–120°, etwa 53 % bei 120 bis 160°, etwa 33 % bei 160–225° und 5–6 % bei 225–255° über. Alle diese Fraktionen zeigen einen widerwärtigen, an Mercaptane und Petroleumkohlenwasserstoffe erinnernden Geruch. Das Öl enthält geringe Mengen Pyridinbasen, die man durch Säuren ausschütteln kann, und eine geringe Menge organischer Säuren, die man ihm durch Behandlung mit Alkalilauge entziehen kann, aber keine Phenole. Die Dämpfe des Rohöls färben Schwefelsäure blaviolett. Charakteristisch für das Öl ist sein hoher Schwefelgehalt. Es enthält nicht weniger als 10,72 % S, daneben 77,25 % C, 10,52 % H und 1,10 % N. Der Schwefel ist fest gebunden; er läßt sich durch Kochen mit Alkalien oder durch Behandlung mit Natriumamalgam nicht abspalten. Nach den neueren Untersuchungen von H. SCHEIBLER (*B.* 1915, 1815; 1916, 2595; 1919, 1903) scheinen Thiophenabkömmlinge (Propyl- oder Butylthiophen) im Ichthyolöl vorhanden zu sein.

Das Ichthyolöl wird auf Ichthyol (*Bd. VI*, 480) verarbeitet (s. auch *Ch. Ztg.* 1903, 984, 1011, 1158), das zur Behandlung von Hautkrankheiten auch unter der Bezeichnung Sauroil weite Verbreitung gefunden hat.

Literatur: R. BEYSLAG, Neue und alte Wege der Braunkohlen- und Schieferverschwelung. Berlin 1920. — K. DORN, Der Liasschiefer und seine Bedeutung als Brennmaterial. Tübingen 1877. — ELLS, Joint Report on the bituminous or Oilshales. Ottawa 1919. Government Printing Bureau. — FABER, Zur Lage der europäischen Schieferölindustrie mit besonderer Berücksichtigung Luxemburgs. *Petr.* 1917, 533 ff. — GRAEFE, Die schottische Schieferteerindustrie. *Petr.* 1910, 69 ff. — REDWOOD, Die Mineralöle und ihre Nebenprodukte. Übersetzt von L. SINGER. Leipzig 1898. — SAUER, GRUBE, VON DER BURCHARD, SCHMIDT, Die Verwertung des Ölschiefers. Stuttgart 1920. — SCHEITHAUER, Fabrikation der Mineralöle. Braunschweig 1897. — SCHEITHAUER, Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung. Leipzig 1911. — STEWART, The Oilshales of the Lothians. Glasgow. Verlag Hedderwick & Sons, 1906. — SPIEGEL, Über Schieferöle. *Z. angew. Ch.* 34, 321 [1921]. Graefe.

Schießbaumwolle s. Explosivstoffe, *Bd. V*, 95.

Schiffsbeschläge. Der für Bleche aus Kupferlegierung häufig gebrauchte Ausdruck Schiffsbeschläge ist nicht eindeutig. Es handelt sich zwar immer um Kupferlegierungen; jedoch können diese von ganz verschiedener Zusammensetzung sein. So werden zu Schiffsbeschlägen verwendet einerseits Messing mit etwa 66 % Kupfer und 34 % Zink, andererseits Legierungen vom reinen Bronzecharakter aus 94 % Kupfer und 6 % Zinn oder 96 % Kupfer und 4 % Zinn. E. H. Schulz.

Schiffsbodenfarben sind Anstrichmittel für Schiffe, u. zw. hauptsächlich für Eisen- und Stahlschiffe, welche verhindern sollen, daß der ins Wasser tauchende Teil des Schiffskörpers rostet oder einen Ansatz von Pflanzen und Tieren erhält.

Seit man zum Bau von Schiffen aus Eisen übergegangen ist, war es eine zwingende Notwendigkeit, diese mit einem schützenden Überzug zu versehen, damit durch die vereinten Angriffe des Wassers, des Sauerstoffs und des Kohlendioxyds

keine Zerstörungen hervorgerufen werden könnten. Ein vom Rost angefressenes Schiff wird, wenn dagegen nicht sofort Abhilfe geschaffen wird, bedeutend früher seeuntauglich werden als ein solches, von dem er sorgfältig ferngehalten wird. Die Schiffe werden daher fortgesetzt neu angestrichen. Bald sah man aber ein, daß hiermit nicht alle Übelstände, welche sich während der Fahrt und des Dienstes überhaupt einstellen, beseitigt waren. Der Schiffskörper wird nämlich ziemlich rasch von Algen und ähnlichen Wasserpflanzen, Muscheln und anderen Seetieren bedeckt, welche sich mit Vorliebe daran ansetzen und, wenn dem nicht Einhalt getan wird, zu großen Kolonien heranwachsen. Dieser unangenehme Vorgang stellt sich in allen Meeren ein; ganz besonders großen Umfang nimmt er aber, wie leicht zu verstehen ist, in denen der heißen Zone an. Die Bewachsungen sind keineswegs etwa als ein Schönheitsfehler aufzufassen; denn sie bringen so ernste Übelstände mit sich, daß man schon zeitig gezwungen war, auf wirksame Abhilfe zu sinnen. Zuerst ist es schon das Gewicht des Ansatzes, welches durch Vermehrung der zu fördernden Last ungünstig wirkt und nicht etwa unterschätzt werden darf, da es sich bei größeren Schiffen auf eine ganze Anzahl von t belaufen kann. Dann wird durch den Ansatz die Schiffswandung rau und erzeugt im Wasser bei der Fahrt eine ansehnliche Reibung. Die Fahrtgeschwindigkeit erfährt eine Verminderung, und es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, von welcher einschneidender Bedeutung gerade dieser Punkt ist. Aber nicht allein der Verlust an Geschwindigkeit kommt in Frage, sondern auch die Höhe des Kohlenverbrauchs, die mit den Widerständen, welche ein Dampfer bei seiner Bewegung im Wasser antrifft, unverhältnismäßig wächst. Dies alles hat, wie gesagt, dazu geführt, Mittel und Wege zu suchen, welche die lästigen Erscheinungen möglichst hintanhaltend oder ganz verhindern sollen. Man hat also Anstriche zusammengestellt, welche die gewünschten Eigenschaften, den Anwuchs zu erschweren und seine Weiterentwicklung nicht zuzulassen, größtenteils aufweisen. Damit war man aber noch nicht am Ende der zu erfüllenden Forderungen. Bekanntlich benötigen Ölfarbenanstriche eine längere Trockendauer, und es ist schwer zu erreichen, ohne die Güte der durch sie hervorgebrachten Schutzschicht zu gefährden, zwei oder gar mehr Aufträge an einem Tage auf den Schiffskörper aufzubringen. Dies ist aber, will man einigermaßen wirtschaftlich verfahren, unbedingt nötig. Die Anstrichmittel müssen daher in kürzester Zeit trocken werden, aber trotzdem elastisch bleiben. Wo man diesem Wunsche der äußersten Beschleunigung der Arbeit des Anstreichens in vollem Maße Rechnung trägt, war man gezwungen, von den gewöhnlichen Ölfarben abzugehen und sein Augenmerk auf magere Lacke zu richten, welche sich durch die Eigenschaft des schnellen Trocknens auszeichnen. Man hat somit keine Schwierigkeit mit dem Auftragen von drei oder mehr Lagen übereinander an einem Tage mehr. Die erste Schicht, welche einerseits als Rostschutz dient, andererseits aber die Aufgabe hat, isolierend zu wirken, damit die in den folgenden als Abtötungsmittel für den Anwuchs einverleibten Körper nicht etwa in schädlicher Weise das Eisen angreifen und durchaus unerwünschte Zerstörungen vollführen, besteht gewöhnlich aus einem in einem passenden Lösungsmittel gelösten Harz. Schellack in Spiritus mit einer geringen Beigabe an Ricinusöl wird häufig verwendet und hat sich glänzend bewährt, ist aber natürlich ziemlich teuer. Wohlfeiler sind Auflösungen von Kolophonium in Benzin oder Benzol mit kleinem Zusatz an Firnis oder sonstigen die Geschmeidigkeit erhöhenden Stoffen. Solche Grundanstriche trocknen fast unter dem Pinsel, und der gegen die Verschleimung schützende, mit giftigen Materialien zum Abtöten der Pflanzen und Tiere beladene Überzug kann bald darauf folgen. Die Zahl der Mittel, welche hierfür in Vorschlag gebracht worden sind, ist außerordentlich groß. Es wäre

zwecklos, darüber auch nur eine Übersicht zu geben; denn Berufene und Unberufene haben sich auf diesem Felde getummelt, und die merkwürdigsten Dinge sind unter Patentschutz gestellt worden. Demgemäß ist die diesbezügliche Patentliteratur sehr umfangreich, enthält aber leider recht wenig brauchbare Gedanken. Hier seien einige wirklich bewährte Substanzen aufgezählt. Da ist zuerst die arsenige Säure, von allen Stoffen ziemlich wohlfeil und unbedingt erfolgreich, sowohl als solche, wie in Gestalt von geeigneten schwerlöslichen Salzen z. B. SCHEELS Grün und Schweinfurtergrün (*D. R. P.* 192210) u. s. w. Ganz besonders erwähnenswert sind die Quecksilbersalze, von denen ebenfalls nur die schwerlöslichen in Frage kommen, da die übrigen sich zu leicht ionisieren und deshalb bald vom Seewasser ausgelaugt werden (*D. R. P.* 219966, 219967, 272605). Zu nennen wären hauptsächlich Quecksilberoxyd und -chlorür. Hingewiesen sei ferner auf die Kupferverbindungen; fein verteiltes Kupferoxyd, sowie die Kupfersalze der Öl- und Stearinsäure, harzsaures Kupfer werden viel benutzt (*Kunstst.* 1912, 266). Ein großes Hindernis sind aber die mit der Anwendung verbundenen Unkosten. Schließlich möge als wirkungsvoll auf das Gummiharz von *Euphorbia resinifera*, auf das *Euphorbium*, hingewiesen werden (B. H. WOOD, *B.* 5, 441 [1872]). Zur Aufnahme der Giftstoffe dienen am besten dickflüssige Lacke, als da sind solche aus Schellack, Harz u. s. w., denen Stoffe wie Bienenwachs, Talg u. s. w. zur Erzielung einer gewissen Elastizität beigemischt werden. Ein empfehlenswerter Ansatz hierfür wäre:

700 *kg* Kolophonium, 160 *kg* Stearinsäure, 140 *kg* Talg, 280 *kg* Kupferacetat, 40 *kg* Bleiacetat, 100 *kg* Arsenik, 80 *kg* Bleiweiß, 50 *kg* Terpentinöl.

In einem Kessel wird das Kolophonium für sich geschmolzen und darauf durch ein feines Sieb, um Holz- und Rindenstückchen, Steine u. s. w. zurückzuhalten, in ein dampfgeheiztes Gefäß gegossen, in dem ein kräftiges Rührwerk in Tätigkeit ist. Dann werden Stearinsäure und Talg eingeworfen. Nachdem beide zergangen sind und sich gelöst haben, trägt man das Kupfer- und Bleiacetat ein und erhitzt so lange, bis keine Essigsäure mehr entweicht. Die Bildung von harz- und fettsaurem Kupfer hat sich dann vollzogen. In diese heiße Masse wird nun die arsenige Säure nebst dem Bleiweiß eingebracht; nach genügendem Abkühlen läßt man das Terpentinöl hineinlaufen. Die Farbe wird bis zum Erkalten gut durchgemischt und darauf in Büchsen oder Fässer gefüllt. Da sie ihrer großen Dickflüssigkeit wegen nicht ohne weitere Vorbereitung auf die Schiffswände aufgestrichen werden kann, muß sie erst durch Anwärmen über einem Kohlenfeuer oder einem sonstigen geeigneten Ofen verflüssigt werden.

Literatur: C. E. CARBONELLI, *Rev. Chim. Ind.* 20, Nr. 231. — LANGE, *Chemisch-technische Vorschriften* S. 661 ff. Leipzig 1916. — M. RAGG, *Die Schiffsbodenfarben*, 1901. — H. REBS, *Lack- und Farbenindustrie* 1912, 1. Felix Fritz.

Schilddrüsenpräparate s. Organpräparate, Bd. VIII, 593.

Schlackenzement s. Mörtel, Bd. VIII, 261.

Schleichsche Lösungen zur Infiltrationsanästhesie nach SCHLEICH sind 0,01–0,05–0,1 % ige Lösungen von Cocain und Alypin in 0,2 % iger Kochsalzlösung. Im Handel befinden sich entsprechend zusammengesetzte Tabletten, die in je 100 *ccm* Wasser zu lösen sind, ev. unter Zusatz von Suprenin. Zernik.

Schleifmittel. Zum Schleifen werden von alters her mancherlei harte, scharfkantige Stoffe, wie Schmirgel, Sand u. s. w., verwendet. Je härter das zu schleifende Material ist, umso härter muß an sich das Schleifmittel sein. Der härteste aller Stoffe, Diamant, wird bekanntlich mit seinem eigenen Pulver geschliffen (s. Bd. VII, 53). Der ihm an Härte zunächst kommende Edelstein Korund wird in seiner wohlfeilen Form als Schmirgel zum Schleifen von Gußeisen, Glas u. dgl. benutzt. Quarzsand dient zum Schleifen von Schmiedeeisen, Marmor und anderen, weichen Stoffen. Holz wird vornehmlich mit Bimsstein geschliffen. Fast jedes Material hat ein Schleifmittel, das sich vorzugsweise zu eignen scheint. Indem man ferner das Schleifmittel durch Mahlen, Sieben, Schlämmen in zahlreiche, nach der Korngröße verschiedene Sorten sondert, kann man allen Wünschen vom Grobschleifen bis zum Glänzendpolieren gerecht werden.

Zur Verwendung bringt man das Schleifmittel etwa auf Leder und Tuch oder stellt aus ihm selbst mit Hilfe eines Bindemittels Schleifscheiben her. Je rascher sich die Scheibe dreht, je härter und schärfer die schleifenden Teilchen sind, umso rascher wird das Werkstück angegriffen. Ein gutes Schleifmittel soll jedoch nicht nur hart und scharfkantig, sondern auch zäh, gleichmäßig und überdies billig sein. Allgemein läßt sich ferner sagen, daß harte Materialien nicht mit zu harten Scheiben geschliffen werden sollen (und umgekehrt) und daß die Schleifscheibe umso weicher sein muß, je größer die zu bearbeitende Fläche ist.

Dem Schmirgel, welcher in besonderer Güte auf der griechischen Insel Naxos, in weit größeren Mengen in Kleinasien und in den Vereinigten Staaten als graues feinkristallinisches Gestein gewonnen wird, sind im Siliciumcarbid (s. Carborundum, Bd. III, 281) und im künstlichen Korund (s. Alundum, Bd. I, 340), welche im elektrischen Ofen hergestellt werden, erfolgreiche Nebenbuhler erstanden, welche vor jenem den Vorzug größerer Härte und Gleichmäßigkeit besitzen.

Der natürliche Schmirgel enthält 55–80 % Al_2O_3 , 15–35 % Fe_2O_3 , außerdem CaO , SiO_2 und H_2O . Der hohe Eisenoxydgehalt macht ihn als Schleifmittel zähe, vermindert aber seine Härte und damit seine Schleifkraft. Weit reiner ist der Korund, welcher große Lager mit 90–95 % Al_2O_3 in Nordamerika und Südindien bildet, aber hoch im Preise steht.

Während Naxoschmirgel etwa die Härte 8, kanadischer Korund die Härte 9 der MOHSSchen Skala besitzt, hat elektrisch geschmolzene Tonerde (künstlicher Korund, auch Alundum, Elektrorubin, Abrasit u. s. w. genannt) die Härte 9,2–9,3 und Siliciumcarbid (Carborundum, Carbosilit u. s. w.) sogar 9,5; beide kommen also dem Diamant (Härte 10) ziemlich nahe.

Außer durch die Natur des Schleifmittels wird die Schleifkraft einer Scheibe wesentlich durch die Art des Bindemittels bedingt. Je weniger Bindemittel verwendet wurde, umso höher ist die Schleifkraft, aber auch umso geringer die Festigkeit der Scheibe. Ölbindung liefert eine weiche, aber rasch und scharf angreifende Schleifscheibe; Gummibindung macht elastisch und wenig empfindlich gegen Stoß und ungleichen Druck; bei keramischer Bindung wirkt das in der Weißglut verglaste Bindemittel selber schleifend, so daß die Schleifkraft sehr hoch wird, ohne daß sich das Schleifstück erhitzt. Indessen eignet sich die keramische Bindung nicht für dünne große Scheiben, welche leicht zerbrechen würden.

Um die Schleifwirkung zu messen, hat W. HERMINGHAUSEN (*St. u. E.* 31, 830 [1911]) die innerhalb einer Stunde abgeschliffene Menge gewogen. Beim Vergleich von natürlichem Schmirgel, Elektrorubin und Carbosilit erhielt er auf Schmiedeeisen, Hartguß, Grauguß und weichem Werkzeugstahl folgende Gewichtsmengen Abschleiß:

	Schmiedeeisen	Hartguß	Grauguß	Werkzeugstahl
Schmirgel	565 [35]	340 [44]	460 [12]	870 [87]
Elektrorubin	600 [15]	625 [28]	3000 [60]	1050 [21]
Carbosilit	770 [38]	990 [40]	850 [17]	750 [15]

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten den Gewichtsverlust des Schleifmittels, welcher in den Hauptzahlen eingeschlossen ist. Alle Scheiben waren keramisch gebunden.

Statistisches. Vor dem Krieg wurden auf Naxos jährlich 5000–6000 t, in der Gegend von Smyrna etwa 17000–20000 t gefördert. Die deutsche Schmirgeleinfuhr betrug 1913 17 605 t. Während des Krieges kam nur wenig Schmirgel nach Deutschland herein, weil von allen Fundstätten nur einige türkische zur Verfügung standen. Der Ausfall konnte durch künstliche Erzeugung, besonders von elektrisch geschmolzener Tonerde aus Bauxit, etwa zur Hälfte gedeckt werden.

Literatur: A. HAENIG, Der Schmirgel und seine Industrie. — K. HECHT, Schleifmittel und keramisch gebundene Schleifräder. *Keram. R.* 28, 511. — W. HERMINGHAUSEN, Schleifscheiben und ihre Herstellung. *St. u. E.* 31, 830 [1911]. — *Seifens.* 1912, 1397. — SIDDON, Ratgeber in der Kunst des Schleifens, Polierens. Weimar 1897. — V. WAHLBURG, Die Schleif-, Polier- und Putzmittel (Chemisch-Technische Bibliothek, Bd. 128), 3. Aufl. 1913, Wien-Leipzig. — R. H. W., Einiges über die Herstellung künstlicher Schleifmittel. *Helios* 21, 587 [1915].
K. Arndt.

Schlempe s. Äthylalkohol, Bd. I, 756 ff.

Schleudern s. Zentrifugen.

Schlichtmittel ist die technische Bezeichnung für klebrige Flüssigkeiten, die zum Tränken der pflanzlichen Kettenfäden in der Weberei dienen, um diese glatter und fester zu machen. Hierfür kommen in erster Linie Stärke und ihre Umwandlungsprodukte, ferner Gelatine, Pflanzengummi und seltener Flechtenarten in Betracht, Mittel also, die auch in der Appretur (s. Bd. I, 536) als Steifungsmittel für die fertigen Gewebe Verwendung finden (s. ferner Bd. III, 784 sowie M. BOTTLER, Über die Veredlung der Textilstoffe, *Kunstst.* 1912, 361 ff.).
Ullmann.

Schmalz s. Fette und Öle, Bd. V, 426.

Schmelzfarben s. Farben, keramische, Bd. V, 159.

Schmelzöfen s. Öfen, chemische, Bd. VIII, 535.

Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt ist die Temperatur, bei welcher eine Substanz aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. Entsprechend der geringen Volumenänderung, welche beim Schmelzen stattfindet, ist der Schmelzpunkt im Gegensatz zum Siedepunkt vom Druck nur sehr wenig abhängig, u. zw. wird er, wenn das Volumen der festen Substanz kleiner ist, durch Drucksteigerung erhöht. Umgekehrt wird der Schmelzpunkt des Eises erniedrigt, u. zw. bei einer Druckzunahme von 1 *Atm.* um 0,008°, wie sich aus der Volumenzunahme thermodynamisch leicht berechnen läßt.

Nicht einheitliche Substanzen besitzen keinen Schmelzpunkt, sondern ein Schmelzintervall; nur die eutektischen Gemenge erstarren und schmelzen bei konstanter Temperatur (s. unter Eutektikum, Bd. V, 32).

Gemessen wird der Schmelzpunkt oder der Erstarrungspunkt durch Beobachten der Formänderung (Schmelzröhrchen) oder der Wärmeentwicklung. Auch jede andere meßbare Eigenschaft, welche sich beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand plötzlich ändert, z. B. die elektrische Leitfähigkeit, kann zur Schmelzpunktbestimmung dienen. Sehr oft bestimmt man aus praktischen Gründen statt des Schmelzpunkts den Erstarrungspunkt, welcher infolge von Verzögerungserscheinungen gewöhnlich vom Schmelzpunkt ein wenig abweicht.

Literatur: K. ARNDT, Handbuch der physikalisch-chemischen Technik. Stuttgart 1915, S. 318—359.
Arndt.

Schmiermittel sollen die unmittelbare Berührung aneinander gleitender Metallflächen der Maschinen und Fahrzeuge verhindern und vor Abnützung schützen.

1. Allgemeines über die Wirkungsweise der Schmiermittel. Bei der Bewegung von Maschinenteilen gegeneinander entsteht ein gewisser Kraftverbrauch, weil auch selbst hochpolierte Oberflächen immer noch minimale Unebenheiten zeigen, die bei der Bewegung entweder abgerissen oder über die Unebenheiten der Unterlagen hinweggehoben werden müssen. Die Reibung von Metall auf Metall ist verhältnismäßig groß, beträgt z. B. für Gußeisen auf Gußeisen 0,16, für Gußeisen auf Bronze 0,15, für Bronze auf Bronze 0,20, d. h. um ein 1 *kg* schweres Gußeisenstück über eine gußeiserne Unterlage fortzuziehen, ist ein Zug von 0,16 *kg* erforderlich. Um nun die Reibung von Metall auf Metall möglichst zu verhindern, wendet man Schmiermittel an, die sich als ganz dünne Flüssigkeitsschicht zwischen

die gleitenden Flächen lagern und deren unmittelbare Berührung verhindern. Die übrig bleibende Reibung ist dann nur durch den wesentlich geringeren Widerstand bedingt, den die einzelnen Schmiermitteleilchen ihrer Verschiebung an der reibenden, an der geriebenen Fläche und ihrer Verschiebung gegeneinander (innere Reibung des Schmiermittels) entgegensetzen.

Da die Schmieröle sowie Schmierfette ganz verschiedene Konsistenz, von petroleumartiger Dünflüssigkeit bis zu vasin- und talgartiger Festigkeit, und damit verschieden hohe innere Reibung besitzen, muß man zur Ersparung von Reibungsarbeit die Auswahl der Schmiermittel dem Verwendungszweck (Druck-, Geschwindigkeit- und Temperaturverhältnis) anpassen. Auch ist der Unterschied des Wellendurchmessers und der Bohrung des Lagers zu beachten; denn von der Form bzw. Beschaffenheit der durch den Unterschied der Durchmesser entstehenden Teilfläche ist die Größe des Flüssigkeitsdrucks in der Schmierschicht abhängig. Hieraus pflegte man früher nur die allgemeine Schlußfolgerung zu ziehen, daß z. B. zur Schmierung der sehr schnell laufenden Spinnereispindeln ganz dünnflüssige Öle anzuwenden seien, die z. B. bei einem schwer belasteten Lager einfach herausgepreßt würden. Demgegenüber geht man jetzt von der Ansicht aus, daß man dort, wo es sich um die Auswahl eines Schmiermittels für irgend ein Lager handelt, bei dem Geschwindigkeit, Druck und Unterschied der Durchmesser von Welle und Lager feststeht, ein Öl von solcher Zähigkeit bei der betreffenden Temperatur zu wählen hat, daß man damit auf das kleinste Temperaturgefälle zwischen Lager- und Raumtemperatur kommt und somit die beste Schmierwirkung erzielt. So kann man bei großen Geschwindigkeiten auch vorteilhaft ein leichtflüssiges Öl verwenden. Es sind z. B. sehr schwere Schwungradumformer und sehr große Elektromotore jahrelang anstandslos mit ganz leichtflüssigen Ölen gelaufen bei geringstem Kraftverbrauch bei Leerlauf. Zur Schmierung der Dampfzylinder ist das Öl der Dampftemperatur entsprechend zu wählen; auch ist dabei die Kolbengeschwindigkeit in *m*/Sekunden sowie die Bauart der Maschine (Steuerung) in Betracht zu ziehen. Für erstere ist je nach Verwendung für Sattedampf oder überhitzten Dampf der Flammpunkt des Öles maßgebend, u. zw. nicht wegen einer Explosionsgefahr, sondern wegen der Verdunstbarkeit; für letztere — Bauart und Kolbengeschwindigkeit — ist auch die Zähflüssigkeit bei 100° in gewissem Maße zu beachten. Die größere oder geringere Zähflüssigkeit des betreffenden Zylinderöls im kalten Zustand ist hierbei nebensächlich.

Es gibt z. B. helle Zylinderöle amerikanischer Herkunft, die bei Zimmerwärme flüssig sind, einen Flammpunkt von etwa 280° im offenen Tiegel haben und als Heißdampfzylinderöl vielfach Verwendung finden. Außer einer bestimmten inneren Reibung (Zähigkeit, Viskosität), die der Belastungs- und Bewegungsgeschwindigkeit der zu schmierenden Teile entsprechen muß, wird von den Schmierölen eine möglichst geringe Flüchtigkeit bei der Arbeitstemperatur verlangt, womit gleichzeitig die Anforderungen an einen bestimmten Flammpunkt verbunden werden. Durch Entwicklung entflammbarer Dämpfe bei niedriger oder mittlerer Temperatur wird einerseits ihre Verdampfbarkeit, andererseits ihre Feuergefährlichkeit charakterisiert. Ein genügend tiefer Kältepunkt (Stockpunkt) der Schmiermittel gibt die Gewähr dafür, daß Öle, die bei tiefer Temperatur benutzt werden, nicht (im Lager) erstarren und die Bewegung verhindern, statt sie zu erleichtern. Außer diesen Anforderungen an die physikalische Beschaffenheit der Schmiermittel sind noch folgende chemische Eigenschaften für ihre Eignung zu Schmierzwecken wichtig: sie dürfen sich an der Luft oder in Berührung mit anderen Gasen, mit denen sie zusammentreffen, nicht chemisch verändern, d. h. weder verdicken, noch merklich verharzen; auch müssen

sie chemisch neutral sein, d. h. sie dürfen die zu schmierenden Maschinenteile nicht, z. B. infolge etwaigen Säuregehalts, angreifen.

Während man sich mit Hilfe der bekannten physikalischen und chemischen Methoden (vgl. a. a. O.) darüber vergewissern kann, ob ein Schmiermittel für einen bestimmten Zweck sich eignet, bzw. ob es bewährten Ölen in seinen Eigenschaften gleicht, hat man bisher keinen Anhalt dafür gehabt, woher es kommt, daß die zur gerade ausreichenden Schmierung notwendige Schmiermittelmenge bei Ölen von annähernd gleichen physikalischen Eigenschaften mitunter sehr verschieden ist. Bei vergleichenden Versuchen mit Ölen verschiedener Herkunft, aber mit nahezu ganz gleichen chemisch-analytischen Daten ergaben sich große Unterschiede der Reibungstemperaturen bzw. des Leerlaufkraftbedarfs und des Schmierölbedarfs. Man hat beobachtet, daß dies von der Filmbildung des Öles im Lager abhängt, ohne einen meßbaren Anhalt hierfür zu haben. Neuere Arbeiten von Dr. v. DALLWITZ-WEGENER „Über neue Wege zur Untersuchung von Schmiermitteln“ (R. Oldenburg, München und Berlin, 1919) scheinen hier eine neue Grundlage zu schaffen durch Ermittlung der Adhäsionseigenschaften der Öle (Oberflächenspannung, capillare Steighöhe, Randwinkel u. s. w.). Die Arbeiten sind aber noch nicht abgeschlossen.

II. Einteilung und Verwendungszweck der Schmiermittel. Je nach Art der zu schmierenden Maschinen sind eine ganze Reihe der verschiedensten Schmiermittel in Gebrauch.

a) *Mineralschmieröle.* Man benutzt an Stelle der früher fast allein üblichen fetten Öle jetzt überwiegend Mineralöle wegen ihrer größeren Billigkeit, der Einstellbarkeit ihres allen Druck- und Temperaturverhältnissen anzupassenden Flüssigkeitsgrades und wegen ihrer unter normalen Verhältnissen kaum merklichen Veränderlichkeit (s. Erdöl, Bd. IV, 645). Je nach dem Verwendungszweck benutzt man teurere helle, d. h. raffinierte, oder dunkle, zum Teil raffinierte oder gar nicht raffinierte Mineralöle. Derartige Öle bestehen aus den hochsiedenden (über 300° destillierenden) Teilen des Roherdöls oder den nichtdestillierten dickflüssigen bis salbenartigen Rückständen (sog. Rückstandsöle). Die allen Mineralschmierölen eigenartige Zusammensetzung aus sehr vielen verschieden hoch siedenden Kohlenwasserstoffen bedingt 2 unerläßliche, nach dem Gebrauchszweck abzustufende Anforderungen an solche Öle: die schwere Verdunstbarkeit sowie dementsprechende Volumenbeständigkeit und geringe Feuergefährlichkeit einerseits und andererseits eine gewisse Zähflüssigkeit, welche das Öl im Gegensatz zu den leichteren Erdöldestillaten (Benzin, Leuchtpetroleum, Putzöl) je nach dem Verwendungszweck befähigt, unter den herrschenden Druckverhältnissen noch eine genügende Schichtendicke zwischen den aneinander gleitenden Metallflächen zu bilden und an den letzteren genügend haften zu bleiben.

Man kann die Mineralschmieröle auf Grund ihrer Verwendungsweise in folgende Klassen einteilen:

1. Spindelöle für unter geringem Druck gehende Spinnereimaschinen, leichtflüssig, hell, E (ENGLER-Grad, s. Bd. IV, 707) bei 20° 2,5–6, Fp (Flammpunkt, PENSKY, s. Bd. VI, 105) 160–200°.

2. Eismaschinen- oder Kompressoröle, leichtflüssig, E 5–7, Ep (Erstarrungspunkt) unter –20°, Fp zwischen 140 und 180°.

3. Leichte Maschinen-, Transmissions-, Motoren-, Turbinen- und Dynamoöle, mäßig zähflüssig, E 5–12, Fp 170–220°.

4. Schwere Transmissions- und Maschinenöle, zähflüssig, E 12–25, Fp 190–220°.

5. Dunkle Eisenbahnwagen- und Lokomotivöle (Vulkanöle). E für Sommeröle 45–60, für Winteröle 25–45, Fp (offener Tiegel) für Sommeröl über 160°, für Winteröl über 145°, für Lokomotivöl über 270°; Ep für Sommeröl unter –5°, für Winteröl unter –20° (vorstehende Eigenschaften verlangen die preußischen Staatsbahnen).

6a) Gasmaschinen-Zylinderöle, schwere, zähflüssige Maschinenöle, E 20–45 und höher, Fp 190–220°.

6b) Dampfzylinderöle, höchstsiedende Destillationsprodukte von sehr dickflüssiger bis salbenartiger Beschaffenheit, die entweder bei Zimmerwärme oder mehrere Grade über 0° zu dünnflüssigen Massen erstarren; E bei 50° 23–45. Heißdampfzylinderöle haben oft höheren E, bei 50° z. B. 50–60, da sie bei der hohen Temperatur des Dampfzylinders doch genügend leichtflüssig werden.

7. Automobilöle; für Schmierung der Automobilzylinder verwendet man zähflüssige, reine Mineralmaschinenöle von E bei 20° 20–85, bei 50° 4,4–10,8, Fp 185–215°.

8. Dampf-Turbinenöle müssen der hohen Tourenzahl der Maschinen wegen dünnflüssig sein und besonders hohen Anforderungen betreffs Beständigkeit gegen Verharzung genügen. Man verwendet zu diesem Zweck reine, säurefreie Mineralöle von E bei 20° 12–13, bei 50° 2,6–2,9, Fp 175–180°.

Die Einteilung der Schmiermittel, wie sie im vorstehenden gegeben wurde berücksichtigt im wesentlichen die Verhältnisse, wie sie im Frieden bestanden haben. Die Kriegsumstände bewirkten jedoch einen völligen Umschwung auf dem Schmiermittelmärkte Deutschlands, da man nach dem Aufhören der Zufuhren aus den hauptsächlichsten Schmieröl produzierenden Ländern darauf angewiesen war, den Bedarf an Schmiermitteln aus heimischen Produkten zu decken. Aus diesem Grunde war es notwendig, einerseits die vorhandenen Vorräte für die wichtigsten Verbrauchszwecke einzuteilen, andererseits sich nach Ersatzstoffen bzw. neuen Ölquellen im Lande umzuschauen. Die somit erforderliche Rationierung der Schmiermittel führte dazu, zunächst einmal eine Klasseneinteilung aufzustellen und Richtlinien für die Verwendung der verschiedenen Klassen von Schmiermitteln zu geben, die von der wissenschaftlich-technischen Abteilung der Kriegsschmieröl-Gesellschaft herausgegeben und im folgenden abgedruckt sind.

A. Klasseneinteilung.

1. Reine Schmieröle aus Erdöl: a) Mineralöldestillate, b) Mineralölraffinate, c) Mineralölrückstandsöle.

2. Reine Schmieröle aus Braunkohlen und Schiefer.

3. Reine Schmieröle aus Steinkohle: a) Teerfettöle, b) Tieftemperatur-Teeröle.

4. Zusammengesetzte Öle.

5. Reine Starrschmieröle: a) mit Seifengrundlage, b) ohne Seifengrundlage.

6. Gefüllte Starrschmieröle: a) mit Graphit und Ruß, α) mit Seifengrundlage β) ohne Seifengrundlage; b) mit anderen Stoffen, α) mit Seifengrundlage, β) ohne Seifengrundlage.

B. Kennzeichen und Eigenschaften der Klassen.

1. a) Mineralöldestillate sind Erzeugnisse der Destillation von Erdöl, die durch Verdampfung und Wiederverdichtung gewonnen werden, auch wenn sie durch teilweises Wiederabtreiben verdickt sind. Sie sind hell bis dunkel, jedoch im letzteren Fall in dünner Schicht durchscheinend, frei von Mineralsäuren, technisch wasserfrei, in Benzol ohne Rückstand löslich; die Fettfleckprobe soll auf gehärtetem

Filterpapier ein noch durchscheinendes, gleichmäßiges Bild ergeben und darf keinerlei Ausscheidungen zeigen.

b) Mineralölraffinate sind ausschließlich Erzeugnisse, die tunlichst durch Behandlung mit Schwefelsäure, schwefliger Säure oder anderen chemischen Mitteln von verharzenden, sauren und basischen Verbindungen befreit sind. Sie sind klar, im 15-mm-Reagensglas durchscheinend; der Säuregehalt beträgt nicht über 0,1%, berechnet als SO_3 ; sie sind technisch wasserfrei, in Benzin klar löslich.

c) Mineralrückstandsöle sind Erzeugnisse, die bei der ersten Destillation des Rohstoffs in der Blase zurückbleiben. Sie können leichtflüssig, schwerflüssig oder salbenförmig sein. Sie sind dunkel, wenig oder nicht durchscheinend, frei von Mineralsäuren, technisch wasserfrei, technisch benzollöslich; die Fettleckprobe gibt kein durchscheinend gleichmäßiges Bild.

2. Reine Schmieröle aus Braunkohle oder Schiefer sind Erzeugnisse der Destillation der Teere aus diesen Stoffen. Sie sind gekennzeichnet durch ein *spez. Gew.* unter 1, riechen schwach teerölartig, geben die GRAEFE-Reaktion (Bd. III, 25).

3. Reine Schmieröle aus Steinkohle: *a)* Teerfettöle sind Erzeugnisse aus Steinkohlenteer. Sie müssen von festen Ausscheidungen (Anthracen und seinen Begleitern) möglichst befreit sein. Sie sind dunkelbraun bis dunkelbraungrün, riechen nach Steinkohlenteerölen, *spez. Gew.* mindestens 1,1 bei 15°, technisch wasserfrei, in Benzol technisch löslich.

b) Tieftemperatur-Teeröle sind Erzeugnisse aus der Tieftemperaturverkokung der Stein- und Braunkohle (s. Bd. VII, 235). Die nähere Kennzeichnung erfolgt S. 93 dieses Artikels.

4. Zusammengesetzte Öle. Hierunter sind alle Öle zu verstehen, die durch Mischung von Ölen der verschiedenen Klassen 1–3 untereinander oder durch Zusätze anderer Art hergestellt sind. Als zusammengesetzte Öle gelten auch solche, die durch Zusatz von Erdölpech, Mineralölweichpech oder -goudron gewonnen sind. Zusätze von Steinkohlenteer und Steinkohlenteerpech sind nicht zulässig. Sie müssen technisch wasserfrei, in Benzol technisch löslich sein.

5. Starrschmieren sind Schmiermittel, die bei gewöhnlicher Temperatur fest oder salbenartig sind. Sie sollen eine homogene Masse bilden und sich beim Lagern nicht entmischen. Die Starrschmieren dürfen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht eintrocknen. Sie werden hergestellt entweder mit oder ohne Seifengrundlage. Es sind zu unterscheiden:

Reine Starrschmieren: *a)* mit Seifengrundlage, *b)* ohne Seifengrundlage.

Reine Starrschmieren dürfen, wenn sie auf Seifengrundlage hergestellt sind, nicht mehr als 5% Asche enthalten, wenn sie ohne Seifengrundlage hergestellt sind, nicht über 1%.

6. Gefüllte Starrschmieren dürfen über 5% Asche enthalten. *a)* Sie dürfen, soweit sie auf Seifengrundlage hergestellt sind, außer den Seifenbasen noch Graphit oder Ruß enthalten und *b)* auch andere Stoffe; doch müssen diese dann nach Art und Menge angegeben werden.

b) *Fette Öle.* Von diesen wurden früher hauptsächlich rohes und raffiniertes Rüböl, Senfsaatöl, Olivenöle (Baumöl), Ricinusöl, Klauenfette und Knochenöle, Spermacetöl, Talg (zur Stopfbüchenschmierung bei Dampfzylindern), Palmöl, Wollfett, Tran als Schmiermittel benutzt.

Seitdem jedoch die festen Fette in der Speisefett- und Margarineindustrie, die flüssigen in der Seifenfabrikation und in vielen anderen technischen Zweigen hoch-

wertige Verwendung gefunden haben, ist man bemüht, fette Öle zu Schmierzwecken nur noch dort zu benutzen, wo dies durch die besonderen Verhältnisse berechtigt ist. So finden z. B. zum Schmieren feiner mechanischer Apparate, wie von Chronometern, von den feinen Triebwerken der Torpedomaschinen, reine Knochenöle Verwendung, die durch Abpressen bei tiefer Temperatur vom Stearin befreit sind; Ricinusöl als einziges in Benzin unlösliches Öl hat sich besonders zum Schmieren von Flugzeugmotoren (Umlaufmotoren) bewährt, wenn auch reine Mineralöle mit geringen Zusätzen von eingedickten fetten Ölen (vgl. weiter unten) sich für diese Zwecke als brauchbar erwiesen haben. Rohes Rüböl wird in Mischung mit dunklen Mineralölen nur noch ganz vereinzelt zur Schmierung von Lokomotivzylindern angewandt. In den letzten Jahren vor dem Weltkrieg traten an Stelle dieser Mischungen reine Mineralzylinderöle, auch solche mit geringen Mengen Knochenölzusatz.

Wollfett wird meistens in Mischung mit Mineralöl u. s. w. als Schmiermittel in Anwendung gebracht.

c) *Mischungen von Mineralölen und fetten Ölen.* Sie werden in großem Maßstabe benutzt (vgl. vorstehend unter b), z. B. für Schiffsmaschinen, da hierbei die Säurebildung der fetten Öle fast ganz zurückgedrängt, die Schlüfrigkeit der Mineralöle durch den Fettzusatz aber vergrößert wird.

Erwähnt sei hier auch das Verfahren von DE HEMPTINNE (D. R. P. 234543, 236294), der durch Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf fette Öle, z. B. Tran und Rüböl, ganz dickflüssige Produkte erzielt hat, die unter dem Namen „Volttolöle“ Eingang in die Schmiertechnik gefunden haben und, mit Mineralölen gemischt, sehr schmierfähige Öle ergeben. Hier handelt es sich wohl um eine Polymerisation des Öles.

d) *Konsistente Fette.* Die konsistenten Schmiermittel, Tovotefette, auch Maschinenfette oder Starrschmieren genannt, bestanden in früherer Zeit aus reinen tierischen oder pflanzlichen Fetten, gemischt mit Seifen dieser oder stark saurer Harzöle, oder als Alkaliseifen allein; seit man aber mit fortschreitender Technik gelernt hat, Mineralöle unter Zusatz geeigneter Seifen in schmalz- und fettartige Konsistenz zu bringen, ist es gelungen, den Zusatz von Fetten beträchtlich einzuschränken; die Verwendung solcher Produkte ist infolgedessen sehr ausgedehnt geworden.

In der Regel bestehen die konsistenten Maschinenfette aus einer Auflösung von Kalkseife (15—23 %) oder Gemischen dieser mit Natronseifen in Mineralöl unter Zusatz von 1—4 % Wasser. Sie sind nach HOLDE als Emulsionen kolloidaler Auflösungen der genannten Seifen mit wenig Wasser in Mineralöl aufzufassen, das in zahllosen Tröpfchen von hoher Oberflächenspannung in dem Fett verteilt ist und bei vielen Fetten deren eigenartige Konsistenz und verhältnismäßig hohen Tropfpunkt bedingt. Nach den Beobachtungen des oben Genannten wurde eine bei Zimmerwärme zähflüssige Auflösung von 22 % Kalkseifen in Mineralöl sofort salbenartig fest, wenn sie mit 1—2 % Wasser innig verrieben wurde. Als Nebenbestandteile finden sich in den konsistenten Fetten zuweilen unverseift gebliebenes Fett, Glycerin, freier Kalk, färbende und geruch- und fluoreszenzverdeckende Stoffe. Außerdem setzt man bei minderwertigen Fetten Beschwerungsmittel hinzu. Diese Beschwerung wird Füllen genannt und die so behandelten Produkte gefüllte konsistente Fette. Als solche Beschwerungsmittel kommen in Frage Gips, Schwespat, Talkum u. dgl.; während diese Beschwerungsmittel eine Wertminderung des Fettes bewirken, gibt es aber auch Füllstoffe, die infolge ihrer ausgleichenden Eigenschaften ölsparend wirken, wie z. B. Graphit.

Konsistente Fette haben gegenüber den Mineralölen den Vorteil, daß sie einerseits im Gebrauch sauber und sparsam sind, andererseits auch bei schwer belasteten Maschinenteilen und bei höheren Temperaturen verwendet werden können. Indessen beschränkt sich die Anwendung der konsistenten Fette auf bestimmte, schwer zugängliche Maschinenteile, u. zw. solche, die bei hohem Druck einer nicht zu hohen Tourenzahl ausgesetzt sind, wie schwere Transmissionen, Wellen und Achsen, Kurbelzapfen und die sog. Walzenstraßen in Eisenwalzwerken. Der Grund für die beschränktere Anwendung der konsistenten Fette ist in der Überwindung der hohen inneren Reibung zu suchen, die solchem Schmiermaterial naturgemäß eigen ist und die gleichzeitig einen gesteigerten Kraftverbrauch der Antriebsmaschine bedingt. Da die hierdurch entstehenden Mehrkosten durch die Sauberkeit, Sparsamkeit und Sicherheit gegenüber flüssigen Schmiermitteln wieder wettgemacht werden, so benutzt man die konsistenten Fette vielfach auch bei Kraftwagen zur Schmierung aller kaltgehenden Getriebeteile, Achslager u. s. w. und auch bei Straßenbahnwagen. Hatte man vor dem Weltkriege Rüböl, Talg u. s. w. als Seifengrundlage und schwerere Maschinenöle als Mineralölzusatz benutzt, so ging man während des Krieges wegen Öl- und Fettmangels vielfach zu Montanwachsnatronseifen und dünneren Mineralmaschinenölen über (E bei 50° etwa 2,5).

In den Wagenfetten, die zur Schmierung der Radachsen gewöhnlicher Wagen dienen, sind öfters neben Kalkseife Harzöl (dieses fast nur vor dem Kriege), Braunkohlenteer und seine Derivate sowie andere minderwertige Öle, z. B. Steinkohlenteer oder Steinkohlenteeröle, ferner erhebliche Mengen sog. fettiger Magnesiumsilicate (Talk, Serpentin u. a.), bei geringeren Marken aber auch Talk, Schwergips, Gips u. s. w. zugegen. Die letztgenannten Beschwerungsmittel vermindern zwar den Wert eines Fettes, wirken aber nicht unmittelbar schädlich; Zusätze wie Sand, der sich auch manchmal in Wagenschmieren findet, sind zu verwerfen, da hierdurch nicht nur eine Füllung des Fettes, sondern geradezu eine Schädigung des Materials stattfindet, da Sand schmirgelnd wirkt. Als Seifengrundlage dienen Harze, Montanwachs. Solche Fette haben sich in Bergwerksbetrieben zur Schmierung der Förderwagenachsen, wo keine hohen Drucke und Geschwindigkeiten in Frage kommen, bewährt.

Zur Herstellung der über 100° schmelzenden Walzenbriketts, welche die Achsen der Walzen zu schmieren haben, die das Auswalzen von glühenden Eisenblöcken zu Schienen, Blechen u. s. w. besorgen (sog. Vaselinebriketts), benutzt man natronseifenhaltige Öle, da die natronseifenhaltigen Fette einen höheren Schmelzpunkt aufweisen als die mit Kalkseifen versetzten, und während des Krieges meistens Montanwachs als Seifengrundlage.

Kalypsolzfette sind sehr hoch schmelzende, gewöhnlich Natronseifen neben Mineralöl enthaltende Fette, welche bei sog. Kalypsolagern, auch bei Kammwalzgerüsten der Walzwerke oder Lagern der Rollen benutzt werden, auf denen das heiße Walzmaterial (Blöcke, Bleche, Schienen) läuft.

Kammradschmieren bestehen aus graphit- oder talkumhaltigen konsistenten Fetten. Daneben erfolgen Zusätze verschiedener Öle, Teere, Harz.

Kompoundfette für Schiffsmaschinen haben butter- bis talgartige Konsistenz, müssen mit Wasser leicht emulgierbar sein und deshalb neben viel verseifbaren Fetten hauptsächlich Alkalseife enthalten. Vor dem Kriege waren fast alle konsistenten Fette Kompoundfette, bestehend aus der Seifenbasis (mit Alkalien verseifte tierische oder pflanzliche Fette) mit Zusatz von tierischen oder pflanzlichen Ölen oder Fetten und Mineralölen. Bei Flußdampfern (Raddampfern) werden die außen-

bords befindlichen, im Wasser arbeitenden oder damit in Berührung kommenden Maschinenteile mit solchen Fetten geschmiert. Seedampfermaschinen werden durchweg mit Öl geschmiert, u. zw. meistens mit einem komprimierten Öl (Mineralöl, welchem bestimmte Mengen fetter Öle tierischer oder pflanzlicher Herkunft zugesetzt werden).

Treibriemenadhäsionsfette, welche das Abgleiten der Riemen von den Scheiben verhüten, also gerade reibungerhöhend wirken sollen, enthalten Zusätze von Wollfett, Talg, Wachs, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß das früher häufig allein benutzte Kolophonienpulver zu vermeiden ist, da es das Leder spröde und brüchig macht (vgl. Bd. I, 165). Treibriemenadhäsionsfette, welche klebend wirkende Stoffe enthalten, sollten überhaupt nicht oder nur im Notfall verwendet werden. Ein Treibriemen, welcher durch ein geeignetes Fett so weich und geschmeidig gemacht ist, daß er die Riemenscheibe in allen Punkten seiner Lauffläche berührt, legt sich schließend an und bedarf keines Klebemittels. Dem Riemenfett, welches neutral und nicht oxydierend sein muß, sollten außer geringen Mengen das Leder erhaltender Gerbstoffe, wie Gerbholzextrakt, Catechu¹ u. dgl., keine weiteren Stoffe zugesetzt werden.

Fette zur Tränkung der Stopfbüchsenpackungen bestanden im Frieden gewöhnlich aus Talg oder Mischungen desselben mit Wachs und Öl und wurden während des Krieges durch Mischungen mit Paraffinsalben ersetzt.

Seilschmierer für Drahtseilbahnen u. s. w. sollen die Seile, Rollen und Scheiben gegen zu raschen Verschleiß, Witterungseinflüsse u. s. w. schützen. Sie enthielten früher Buchenholzteer, Brauerpech mit Harzöl, Fetten, Wachs, Öl, Talg u. a. und wurden während des Krieges ohne Fett- und Wachszusätze hergestellt.

Kettenschmierer, Kranschmierer sind ähnlich zusammengesetzt.

e) *Emulgierbare sog. wasserlösliche Öle.* Sie dienen zum Kühlen von Werkzeugen beim Bohren, Fräsen, Schneiden. Diese Flüssigkeiten sollen auch das schnellere Gleiten der Werkzeuge über Ecken, Vorsprünge und sonstige Unebenheiten bei der Metallbearbeitung bewirken und heißen daher auch Gleitöle. Sie dürfen natürlich die Werkzeuge nicht angreifen, müssen demnach säure- und harzfrei sein und zugleich kühlend und schmierend wirken (Bohröle). Früher verwendete man für diese Zwecke mit etwas pflanzlichem Öl versetzte Seifenlösungen, die kühlend, wegen des hydrolytisch abgespaltenen freien Alkalis rostschtzend und wegen ihrer schlüpfrigen Beschaffenheit gleichzeitig reibungsvermindernd wirken. Man ging dann dazu über, sog. wasserlösliche Öle zu benutzen, bei denen die Wasserlöslichkeit durch einen Gehalt von Ammoniak- oder Kaliseife bewirkt wurde. Diese wasserlöslichen Öle geben mit Wasser meistens nicht klare Lösungen, sondern der Gehalt an Seife dient dazu, das vorhandene Öl mit dem Wasser in eine haltbare Emulsion überzuführen. Als dann während des Krieges die Ölvorräte immer knapper wurden, hat man weniger Öl und mehr Alkali verwendet und ist sogar zu reinen Sodalösungen mit Vorteil übergegangen.

Als Ersatz für Bohröle kamen während des Krieges zum Teil mit etwas Öl emulgierte, schwach alkalisch gemachte wässrige Lösungen von Zellpech (eingedampfte Sulfitecelluloseablauge), Pflanzenschleimquellungen, wässrige Glycerinpechlösungen, Leimlösungen, Melasselösungen in den Handel; bei allen diesen Stoffen wurde Fett als Seifengrundlage vermieden und außerdem wenig oder meistens gar kein Mineralöl benutzt. Diese Präparate waren nur ein Notbehelf und erfüllten nicht ihren Zweck.

Härteöle. Beim Härten von Stahl werden die erhitzten Formstücke in Öl getaucht, um sie abzuschrecken. Als Härteöl verwendet man dünne Mineralöle, am besten Schieferteeröle, weil diese die beiden für die gewünschten Zwecke not-

wendigen Eigenschaften in sich vereinigen, nämlich hohen Flammpunkt bei niedriger Viscosität. Es ist nämlich erforderlich, daß sich das Härteöl einerseits beim Eintauchen des glühenden Stahles nicht entzündet, andererseits dünnflüssig genug ist, damit nicht eine zu große Ölmenge an dem Stahl haften bleibt und dadurch ein zu großer Ölverbrauch eintritt.

Stauböle. Zur Verhütung der Staubplage auf Landstraßen hat man Öle verwendet, die wie das viel benutzte Westrumit eine Auflösung von Ammoniakseife in schwerem Wietzer Öl darstellt. Das schnell verdunstende Ammoniak bewirkt, daß das zurückbleibende Öl nicht leicht durch Regen auswaschbar ist und in die Poren der Straßenoberfläche eindringt und deshalb bei heißem Wetter den Staub zurückhält. Als weiter geeignetes Material dienen Erdöle, schwere Asphaltöle, Abfallöle, Teere, flüssige Asphalte u. dgl., nach RASCHIG ein Gemisch von Teer und Ton, sog. Kiton. In die Gruppe der Stauböle gehören auch die staubabsorbierenden Fußbodenöle, welche schon vor 1889 unter verschiedenen Namen, z. B. Resinolin, in den Handel kamen. HEISE (*Arb. K. Ges.-Amt* 30, 1 [1909]) hat festgestellt, daß die wasserlöslichen Öle, die vor dem Gebrauch mit Wasser verdünnt werden, nicht zu empfehlen sind. Von den auf den Fußboden unmittelbar aufzutragenden Ölen erfüllen am besten ihren Zweck dünnflüssige, reine Mineralöle. Nach Angaben von F. C. KRIST (*Seifens.* 40, 850, 879 [1913]) ist ein Zusatz von einigen Prozenten Olein zu dem Öl von Vorteil, weil dadurch das Aufwaschen der Fußböden mit Seifenwasser oder verdünnten Laugen erleichtert wird. Ebenso verlangt KRIST, daß reine Mineralöle von nicht großer Viscosität (nicht über 6,5 E) verwendet werden, damit sie möglichst schnell in die Poren des Fußbodens eindringen und umgekehrt wieder schnell in der sich ansammelnden Staubschicht durch Capillarwirkung emporsteigen und den Staub abbinden.

f) *Kautschuköle* sind zwecks Erhöhung der Konsistenz und Schlüpfrigkeit bereitete Auflösungen von geringen Mengen nicht vulkanisierten Kautschuks in Mineralölen, werden jedoch zurzeit kaum noch verwendet.

g) *Nicht ölige Schmiermittel* werden dort benutzt, wo organische Schmiermittel durch die bei der Maschine in Betracht kommenden chemischen Einflüsse zerstört würden; z. B. wird bei Chlorkompressionszylindern konz. Schwefelsäure, bei Sauerstoffkompressionszylindern wässrige Glycerinlösung benutzt. In den Schwefligsäure-Eismaschinen schmiert die flüssige schweflige Säure selbst Kolben und Zylinder.

h) *Graphit* (s. auch Bd. VII, 58) ist schon seit über 60 Jahren bei heißlaufenden Lagern und beim Einlaufenlassen von Gleitflächen zum Glätten der Laufflächen benutzt worden. Die schmierende Wirkung des Graphits beruht darauf, daß er die vielen kleinen Vertiefungen und Poren der Metalloberfläche ausfüllt und sie dadurch glatter und ebener macht, als es auch die höchste Politur vermag. Infolgedessen hat die Technik den Schmierölen von vornherein kleinere oder größere Mengen Graphit zugesetzt, um die günstige Beeinflussung der Beschaffenheit der Gleitflächen durch den Graphit zur Herabsetzung des Ölverbrauchs zu benutzen. Als zweckmäßigster Zusatz zu den Schmierölen wird eine Graphitölmischung von $\frac{1}{2}$ –2% Graphitgehalt empfohlen. Am wertvollsten sind solche Mischungen, bei denen sich der Graphit in nahezu kolloidalem Zustande befindet, da im anderen Fall sich der Graphit von dem Öl trennt und in den Schmierapparaten, Schmierkanälen und Schmiernuten niederschlägt und diese für weiteren Ölzufluß verstopft, so daß derartige Öle dann Anlaß zu erhöhter trockener Reibung geben, statt schmierend zu wirken. In kolloidaler Form liegt Graphit im sog. ACHESON-Graphit

vor (s. Bd. VII, 58). Dieser wird durch Behandlung mit Tannin und einer Spur Ammoniak in eine in Wasser leicht fein zu suspendierende Form, den sog. Aquadag, übergeführt; bei dem Verarbeiten von Öl mit Aquadag geht der Graphit aus dem Wasser in das Öl über, in welchem er gleichfalls äußerst fein verteilt bleibt. Oildag ist eine Paste von Mineralöl und Graphit. Versetzt man ein Schmieröl z. B. mit $\frac{1}{2}\%$ Oildag, so ist die Verteilung des Graphits derartig fein, daß die Mischung die Schmierdochte ohne Trennung passiert. Aquadag wird in wässriger Emulsion als Kühlmittel für Fräs- und sonstige Metallbearbeitungs-maschinen an Stelle von Seifenlösungen und wasserlöslichen Ölen verwendet; Oildag dient als Zusatz zu Schmierölen jeglicher Art.

i) *Leitfähige Schmiermittel.* Für gewisse Zwecke braucht man Schmiermittel, welche den elektrischen Strom leiten müssen. Z. B. benutzt man bei den Gleitrollen von Schleifkontakten, welche an den Stromzuführungsdrähten von elektrischen Straßenbahnen laufen, als Schmiermittel graphithaltige und deshalb elektrisch leitende Pasten. Ebenso findet Graphit in Form von ACHESON-Graphit Verwendung als reibungsverminderndes und den Durchgang des elektrischen Stromes gestattendes Mittel bei den Gleitkontakten der Stellwerke.

III. *Gewinnung.* 1. *Natürliche Schmieröle.* Um aus dem rohen Erdöl (s. Bd. IV, 618) Mineralschmieröle herzustellen, ist es erforderlich, die leichter siedenden Anteile, Benzin- und Leuchtölfractionen zuvor abzuscheiden, da diese Produkte infolge ihres niedrigen Siedepunktes einerseits den Flammpunkt der erzeugten Schmieröle herabsetzen, andererseits die Öle weniger viscos machen. Wo sich in der Erde ein Erdöl vorfindet, das bereits von Natur aus völlig frei von Benzin und Leuchtöl ist, bzw. arm an diesen Produkten, ist es ohne weiteres als natürliches Schmieröl brauchbar. Manche rohe Erdöle verdicken infolge ihres Paraffingehalts in der Kälte, was ihren Wert als Schmieröl vermindert. Kommen leichtsiedende Anteile in geringer Menge vor, so kann man sie durch Verdunstenlassen entfernen, um ein höher entflammbares Öl zu erhalten. Ein derartiges natürliches Schmieröl ist z. B. das FRANKLIN-Öl, das man durch Filtration mit Tier- und Knochenkohle aufhellt.

Diese natürlichen Schmieröle finden meistens nur an dem Ort ihrer Gewinnung Anwendung. Hauptsächlich wird man aber die Schmieröle durch differenziertere Verarbeitung der rohen Erdöle erzeugen, weil in der Regel schärfere Anforderungen an die Eigenschaften der zu Schmierzwecken dienenden Öle gestellt werden.

2. *Ohne Destillation und Raffination erzeugte Schmieröle.* Sie stehen den natürlichen insofern nahe, als sie durch Verdunstung, durch einfaches Eindicken geeigneter Roherdöle bei mäßiger Temperatur oder durch Konzentration in geschlossenen Apparaten erhalten werden. Sie haben fast ausnahmslos dunkle Farbe, relativ hohen Asphalt-, auch Koksgehalt und hohe Viscosität. Als Eisenbahnwagen- (Vulkan-) Öl finden sie schon wegen ihres billigen Preises außerordentlich umfangreiche Verwendung. Man reinigt sie durch Warmfiltration über Filtermaterialien und Durchlaufenlassen durch Filterpressen bzw. auch durch Verdünnung mit Benzin oder leichtem Petroleum und durch Abtreiben des Verdünnungsmittels nach geschehener Filtration. Die Herstellung der Vulkanöle ist in Amerika vor etwa 50 Jahren aufgenommen worden. Da diese Öle in erster Linie für Eisenbahnen bestimmt sind, ist ihre Fabrikation an gewisse Lieferungsvorschriften gebunden, welche mit zunehmender Schnelligkeit des Verkehrs immer mehr verschärft wurden. Und zwar werden im Sommer dickere Öle gebraucht als im Winter, weil bei der höheren Außentemperatur im Sommer die Öle entsprechend

dünnflüssiger werden. Auch die Paraffinabscheidung aus diesen Ölen muß möglichst gut sein bzw. von vornherein paraffinarmes Öl zur Fabrikation der Vulkanöle verwendet werden, da es früher wiederholt vorgekommen ist, daß beim Halten der Eisenbahnzüge auf den Stationen das Schmieröl in den Achslagern völlig erstarrte und ein Wiederanfahren der Züge verhinderte; aus diesem Grunde hat man auch höhere Anforderungen an den Stockpunkt der Eisenbahnachsenöle gestellt und verlangt von einem Sommeröl einen Erstarrungspunkt von -5° , von Winterölen einen solchen von -15 bis -20° . Am besten geeignet ist Masut (Bd. IV, 668) aus den kaukasischen Rohölen, aus dem nach Abtreiben von Benzin, Petroleum und wenig Schmieröl vorzügliches Vulkanöl gewonnen wird. Es besitzt wenig Asphaltbestandteile und enthält bei richtig geführter Destillation keine nennenswerten Koksmengen. Letztere werden durch Absitzenlassen in der Kälte oder Heißfiltration leicht entfernt.

Reineres, meist jedoch weniger viscoses Vulkanöl wird aus Destillaten gewonnen, indem man diese nach Art der Zwischenöle einengt und den so erhaltenen Rückstand unter schwachem Feuer und mit viel Dampf so lange destilliert, bis er die gewünschten Eigenschaften des Vulkanöls besitzt. Solche aus paraffinfreien Zwischenölen hergestellte Destillate entsprechen vollkommen den Vorschriften. Schwieriger gestaltet sich die Gewinnung aus paraffinhaltigen Ölen, da diese Neigung zum Koken zeigen, und aus Ölen mit hohem Asphaltgehalt, so daß die oft vorgeschriebene Lieferungsbedingung eines Maximalteergehalts schwer eingehalten werden kann. Entsprechen sämtliche Eigenschaften bis auf den Harzteergehalt den Bedingungen und kann dieser durch Filtration nicht wesentlich verringert werden, so muß man die Raffination mit Schwefelsäure anwenden; diese ist mit bedeutenden Verlusten und der Unannehmlichkeit verbunden, die Öle vollkommen neutralisieren zu müssen, da die Vulkanöle in erster Linie völlig säurefrei sein müssen. Oft hilft man sich durch Verdünnung des Vulkanöls, früher mit Benzin, jetzt mit billigeren Verdünnungsmitteln, bringt die Masse dann in einen Kessel und konzentriert, bis man die gewünschten Eigenschaften erzielt hat. Dies geschieht besonders dann, wenn auf die Farbe besonderes Gewicht gelegt wird. Durch verschiedene Mischung der Destillate und Rückstände von paraffinhaltigen und paraffinfreien Ölen können Vulkanöle von verschiedensten Eigenschaften hergestellt werden.

Vulkanöle, bei welchen die Anforderungen weniger streng sind und von denen hauptsächlich eine höhere Viscosität verlangt wird, sind die sog. Hunteöle zum Schmieren der Schmalspurloren, besonders im Bergwerksbetrieb. Es sind dies je nach der Jahreszeit mehr oder weniger *konz.* Rohölrückstände von 6 bis 15 E bei 50° .

3. Durch Destillation ohne Raffination erzeugte Schmieröle. Die gebräuchlichste Art der Herstellung von Schmierölen durch Destillation entweder mit direktem Feuer oder mit Wasserdampf, erforderlichenfalls unter Zuhilfenahme von Vakuum erfolgt in der Weise, wie dies unter „Erdöle“ (Bd. IV, 648 ff.) des näheren beschrieben ist, so daß hier auf die Angabe von Einzelheiten der Fabrikation verzichtet werden kann. Die so erhältlichen Destillate dunkeln infolge Oxydation der in ihnen enthaltenen ungesättigten Verbindungen oft im Licht und in der Wärme bedeutend nach. Meistens sind sie schwach sauer infolge eines Gehalts von Naphthensäuren. Während man früher die rohen Destillate nur für untergeordnete Schmierzwecke verwendete und die Öle meist raffinierte (s. u. unter 4), ist man infolge des Schmierölmangels während des Krieges dazu übergegangen, die Eigenschaften der Destillate näher zu studieren. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die früher geforderte helle Färbung der Schmieröle für die Verwendung ohne jegliche

Bedeutung ist und der saure Charakter der Naphthensäuren so gering ist, daß ein merklicher Angriff der Lagermetalle durch die Öle kaum stattfindet. Man ist deshalb dazu übergegangen, für sämtliche Schmierzwecke, falls nicht besondere chemische Einflüsse auf das Schmieröl einwirken, reine Destillate ohne alle Anstände zu verwenden. Außer als Schmieröl benutzt man die Destillate auch als sog. Stellöle, d. h. als Verdünnungsmittel für Rückstandschmieröle u. dgl., um sie auf die gewünschte Viscosität einzustellen und ihren Asphaltgehalt herabzudrücken.

4. Durch Destillation und Raffination erzeugte Schmieröle. Wie gleichfalls im Kapitel „Erdöl“ beschrieben, können die Destillate raffiniert, d. h. einer Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure und darauf mit Natronlauge unterzogen werden. Die Schwefelsäure entzieht dem Destillat die ungesättigten oxydationsfähigen Verbindungen als sog. Säureharze, während die Behandlung mit Natronlauge den Zweck hat, die ursprünglich im Destillat vorhandene Naphthensäure, die durch die Schwefelsäureeinwirkung entstandene Naphthensulfosäure und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure zu entfernen. Da mit der Raffination der Destillate, besonders mit der Schwefelsäurewäsche, eine starke Volumverminderung der Öle einhergeht — der Raffinationsverlust beträgt je nach der Herkunft der Erdöle bzw. ihrem Gehalt an ungesättigten Verbindungen wie auch je nach der Höhe der Siedegrenzen bis zu 25% —, so ist man zu Zeiten der Schmiermittellnot dazu übergegangen, die Raffination zu vermeiden. Man wendet sie nur dort an, wo chemische oder physikalische Einflüsse derart auf das Öl einwirken, daß Zersetzungen, Emulsionsbildungen, Oxydationen oder Verharzungen eintreten können, die bei den betreffenden Verwendungszwecken unbedingt vermieden werden müssen. Man verwendet demnach Mineralölraffinate nur noch zur Lagerschmierung von Dampfturbinen, Präzisionsarbeitsmaschinen und schnell laufenden Spindeln in der Textilindustrie. Gleichzeitig sei hier erwähnt, obwohl es sich hier nicht um ein eigentliches Schmieröl handelt, daß man Mineralölraffinat zur Füllung von Transformatoren benutzt (Transformatoröl), die völlig in Öl eingestellt werden. In normalen Zeiten stellen die Mineralölraffinate die große Menge der am Markt befindlichen Schmieröle dar, deren Einteilung als Spindelöle, Eismaschinen- und Kompressoröle, Maschinen-, Motoren- und Dynamoöle, Automobilöle u. s. w. oben gegeben wurde.

Schmieröle aus Braunkohle und Schiefer. Man erhält Schmieröle aus Braunkohle und Schiefer durch Destillation der Teere aus diesen Stoffen (s. Braunkohlenschwelerei, Bd. III, 1 und Schieferteer, Bd. IX, 73). Als Ausgangsmaterial für Schmieröl dient bei der Braunkohlenschwelerei das vom Paraffin abgetrennte Öl (s. Bd. III, 24), das in diesem Zustande jedoch noch nicht als Schmieröl brauchbar ist, da es zu dünnflüssige Konsistenz besitzt. Es hat in der Regel ein *spez. Gew.* von 0,905–0,920 und eine Viscosität bei 20° von 2–3,5 E, Fp von 115 bis 125°, Stockpunkt von –5 bis –10°. Um hieraus ein brauchbares Schmieröl zu gewinnen, muß es verdickt werden. Zu diesem Zweck wird das Öl entweder für sich längere Zeit im Autoklaven auf höhere Temperatur erhitzt, wobei eine Polymerisation ungesättigter Anteile stattfindet, oder man behandelt das Öl mit Kondensationsmitteln, z. B. mit Chlorzink, wodurch gleichfalls eine erhebliche Verdickung bewirkt wird.

Unmittelbar aus der Braunkohle Schmieröle durch Schwelerei zu gewinnen, ist also nicht möglich. Immer muß nach der Entparaffinierung eine Verdickung des entparaffinierten Öles erfolgen. Man hat aber diesen Übelstand zu vermeiden gelernt, indem man durch die sog. Tieftemperaturverkokung im Generatorbetrieb eine Entgasung der Braunkohle bewirkt, bei der als Nebenprodukt ein Teer

erhalten wird, der durch Destillation ein hochwertiges Öl ergibt, welches nach der Entparaffinierung sofort als Schmieröl verwendungsfähig ist (s. Bd. VII, 239). Der so erzeugte Teer gleicht — abgesehen von seinem erheblichen Gehalt an Phenolen — völlig dem Erdöl und ist in gleicher Weise wie dieses zu verarbeiten. Der Phenolgehalt stört bei der Verwendung der aus dem Urteer gewonnenen Schmieröle in keiner Weise, da die Angreifbarkeit der Lagermetalle durch die höheren Phenole gering bzw. zu vernachlässigen ist. Will man für feinere Schmierzwecke phenolfreie Öle verwenden, so gelingt es mit Leichtigkeit, die Phenole durch Behandeln mit Lauge zu entfernen, in gleicher Weise, wie das bei der Raffination der Erdölprodukte im Laugenagateur beschrieben ist. Zu berücksichtigen ist hierbei, daß mit der Entphenolierung eine starke Verminderung der Viskosität verbunden ist, da gerade die höheren Phenole außerordentlich zähflüssig sind. Bei der Gewinnung brauchbarer Schmieröle aus Braunkohlenurteer hat man ferner auf den erheblichen Paraffingehalt Rücksicht zu nehmen. Die Entparaffinierung erfolgt ebenso, wie das im Kapitel „Erdöl“ beschrieben ist. Die von Paraffin und erforderlichenfalls von Phenol befreiten Urteeröle sind, falls die leichtsiedenden Bestandteile durch Fraktionierung entfernt sind, unmittelbar als Schmieröle brauchbar.

Schmieröle aus Steinkohle. Der Steinkohlenteer, wie er in der Gasretorte oder im Koksofen gewonnen wird (s. Kokerei, Bd. VII, 89; Leuchtgas, Bd. VII, 587 und Steinkohlenteerdestillation), stellt ein dünnflüssiges Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen dar, die als Schmieröle nicht ohne weiteres brauchbar erscheinen. Man hat aber gelernt, aus der höchst siedenden Fraktion, dem Anthracenöl, das sog. Teerfettöl zu gewinnen, welches während des Krieges zur Aufrechterhaltung der Schmiermittelwirtschaft wesentlich beigetragen hat. Die zwischen 300 und 360° siedenden Anteile des Steinkohlenteers werden einer Abkühlung unterworfen, wobei sich das sog. Rohanthracen, ein Gemisch von Anthracen, Phenanthren u. s. w., abscheidet; durch Filtrieren oder Abnutschen wird hiervon getrennt, und dann werden aus diesem filtrierten Anthracenöl die leichtest siedenden Anteile entfernt. Das Öl wird nochmals gekühlt und sorgfältig von den sich abscheidenden festen Anteilen befreit. Das so erhaltene Produkt wird durch Erhitzen im Autoklaven auf die gewünschte Viskosität eingedickt. Das Teerfettöl hat ein *spez. Gew.* zwischen 1,10 und 1,16. Sein Flammpunkt liegt zwischen 120 und 130°; Viskosität 2–3,5 E bei 50°. Es wurde als Eisenbahnnachsenöl und für weniger diffizile Zwecke der Lagerschmierung verwendet, hat sich aber nicht gut bewährt.

Auch bei der Steinkohle gelingt es, durch Tieftemperaturverkokung einen Teer zu gewinnen, der mit dem vorstehend beschriebenen Urteer aus Braunkohle größte Ähnlichkeit aufweist und sich von dem gewöhnlichen Steinkohlenteer (Gasanstaltsteer und Kokereiteer) durch das Fehlen aromatischer Verbindungen unterscheidet. Die Verarbeitung und Verwendung des Steinkohlenurteers ist die gleiche wie bei dem entsprechenden Produkt aus Braunkohle.

5. Konsistente Fette. Die Herstellung der konsistenten Fette erfordert entsprechende Apparate, welche nach Art der Brotteig- und Knetmaschinen eingerichtet sind (s. Bd. VIII, 168), um eine möglichst gleichmäßige Durchrührung der Masse zu bewirken. Man benötigt zur Fabrikation einen Siedeofen oder Duplikator zum Kochen des Fettes. Hier verseift man zunächst das in wenig Mineralöl gelöste Fett mit Ätzkalk durch indirekten Dampf bei etwa 110° und vereinigt mit dieser Seifenlösung die Hauptmenge des Mineralöls; dann wird unter Rühren erkalten gelassen und in noch lauwarmem Zustande zwischen Walzen gegangen, wobei bis zum

Erstarren in salbenartiger Konsistenz geknetet wird. Man kann auch derart verfahren, daß man 14 Tl. Elain, etwa 1,2 Tl. gelöschten und gesiebten Kalk und 85 Tl. Mineralöl (*spez. Gew.* 0,900–0,905, *Fp* 180–210°) unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ –1 % Wasser bis zur völligen Lösung erhitzt. Ein etwaiges Beschweren wird nach dem vollständigen Ausrühren vorgenommen.

IV. Prüfung der Schmiermittel. Der Untersuchungsgang der Schmiermittel ist im Kapitel „Erdöl“ bereits beschrieben worden (Bd. IV, 702 ff.). Nachstehend sei eine kurze Zusammenstellung über die verschiedenen Maßsysteme der Zähflüssigkeit eingeschaltet:

Die Zähflüssigkeit, Viscosität oder innere Reibung einer Flüssigkeit wird in verschiedenen Maßsystemen ausgedrückt, u. zw.:

1. Die absolute Zähigkeit η ist die im C-G-S-System ausgedrückte Zähflüssigkeit und bedeutet Dynen pro *qcm*. Für Wasser von 0° ist $\eta = 0,01797$.

2. Die spezifische Zähigkeit z ist die Zähigkeit, bezogen auf die des Wassers von 0° = 1. Die Werte der spezifischen Zähigkeit sind also direkt proportional denen der absoluten Zähigkeit, nur auf eine andere Einheit bezogen.

3. Der ENGLER-Grad E (Flüssigkeitsgrad nach ENGLER) ist die Auslaufzeit von 200 *ccm* des zu prüfenden Öles, dividiert durch die Auslaufzeit von 200 *ccm* Wasser bei 20°.

Die ENGLER-Grade sind ein willkürlich gewähltes Maßsystem, abhängig von den zugrunde gelegten Abmessungen des Viscosimeters, und stehen in keinem proportionalen Verhältnis zur spezifischen oder absoluten Zähigkeit. Doch können sie in diese umgerechnet werden mittels der

4. Zähigkeitsfaktoren Z von UBBELOHDE, u. zw. ist die

$$\begin{aligned} \text{spezifische Zähigkeit } z &= Z \cdot s, \\ \text{absolute Zähigkeit } \eta &= Z \cdot s \cdot 0,01797 \text{ cm}^{-1} \text{ g sek.}^{-1}, \end{aligned}$$

worin s das *spez. Gew.* der Flüssigkeit bei der Versuchstemperatur und der Zahlenfaktor 0,01797 die Zähigkeit des Wassers von 0° im C-G-S-System bedeutet.

Die aus den Tabellen von UBBELOHDE für jeden ENGLER-Grad zu entnehmenden Zähigkeitsfaktoren können auch unmittelbar als technisches Maß für die Zähigkeit an Stelle der ENGLER-Grade dienen, wie folgende Gegenüberstellung der Zähigkeitsfaktoren und ENGLER-Grade bei 20° ergibt:

	Zähigkeitsfaktor	ENGLER-Grade
Benzin etwa	0,3–0,56	0,9–1,0
Leuchtöle „	0,56–0,86	1,0–1,04
Spindelöle „	6,39–19,6	2,0–5,0
Maschinenöl z. B.	81	20
Zylinderöl „	244	60

V. Wiederverwendung gebrauchter Schmiermittel. Die zum Schmieren kaltgehender Maschinenteile und Dampfzylinder benötigten Öle werden vielfach nach dem Gebrauch gereinigt und wieder verwendet. Sie sind oft dunkler als die unbenutzten Öle und enthalten Wasser und mechanische Verunreinigungen. Von Wasser werden sie durch Erhitzen, von den mechanischen Verunreinigungen durch Filtrieren über Baumwolle, Werg, Sägespäne, Moos, Torf, Ton, Walkerde, Holzkohlenpulver, Sand u. dgl. befreit.

VI. Rückstandsbildungen. Häufig finden sich in den Schieberkästen und Zylindern von Dampfmaschinen, an den Flachschiebern von Kompressorzylindern, in Koksofengasmaschinen, Lokomotivzylindern pechartig harte, kohlige Rückstände, die einen recht störenden Einfluß auf den Gang der Maschinen ausüben und zu unangenehmen Störungen im Betrieb führen können. Die Rückstände bestehen zum Teil aus unveränderten, zum Teil aus bis zur Asphaltekonsistenz und Verkohlung veränderten Schmierölen neben anorganischen Stoffen. Die Ursachen der Rückstandsbildung sind nach Untersuchungen von HOLDE (*Mitt. Materialpr.* 22, 175 [1904]), ALLEN (*Chem. Umschau* 12, 137 [1905]), SCHLÜTER (*Ch. Ztg.* 37, 222 [1913]) je nach den Betriebsverhältnissen verschiedener Natur und entweder in Verunreinigungen im Zylinder, herrührend von Verunreinigungen des Dampfes bzw. des Kesselwassers, oder in mangelhaftem Zustande von Kolben und Zylinder in den bei weitem meisten Fällen zu suchen und nicht etwa auf Rechnung des verwendeten Schmieröls zu setzen.

VII. Schmiervorrichtungen. Die verschiedenartigen Konstruktionen der Maschinen und der einzelnen Teile innerhalb einer Maschine machten es erforderlich, daß zur Herbeiführung einer rationellen Schmierung an verschiedenen Stellen der Maschinenbetriebe oft ziemlich verschiedenartige Schmiervorrichtungen benutzt werden müssen.

Nach KÜNKLER („Die Maschinenschmierung“) sind folgende Anforderungen an eine gute Schmiervorrichtung zu stellen:

1. Die Zuführung der Schmiermittel soll gleichmäßig sein und der Schmierapparat zuverlässig arbeiten; 2. die Schmierung soll möglichst sparsam sein und den Gleitflächen nur so viel Schmiermaterial zugeführt werden, als zur Schmierung notwendig ist; 3. die Schmierung soll nur während des Ganges der Maschine stattfinden; 4. die Schmiervorrichtungen sollen selbsttätig schmieren, möglichst dauerhaft und derartig angeordnet sein, daß ihre Bedienung leicht und ihr Anschaffungspreis gering ist; 5. das Schmiermittel soll vor Staub geschützt den Gleitflächen zugeführt werden.

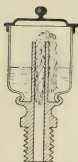


Abb. 26.
Dochtöler.



Abb. 27.
Nadelöler.

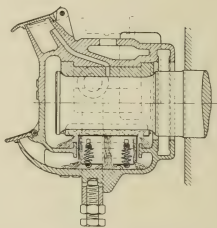


Abb. 28. Kissendochtölung.

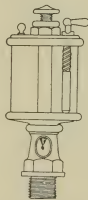


Abb. 29.
Tropföler.

Man teilt die Schmiervorrichtungen nach HOLDE (Untersuchung der Kohlenwasserstoffe und Fette, 5. Aufl., S. 248) zweckmäßig in 3 Gruppen ein: *a)* örtlich angebrachte, dazu sind zu zählen die Tropföler, Dochtöler, Schmierhähne, Ringschmierlager, Kugellager, STAUFFER-Büchsen, Kalypsollager für konsistente Fette u. a.; *b)* zentral verteilende Schmiervorrichtungen, hierher gehören Schmierpumpen und Schmierpressen; *c)* Umlaufschmierung.

Die einfachsten Schmiervorrichtungen sind die Schmierkannen, Schmierhähne und -vasen.

Dochtöler sind schon seit langem in Gebrauch. Ihre Einrichtung ist ohne weiteres aus der Abb. 26 zu entnehmen. Der durch den Docht bewirkte Ölzufluß zu den Schmiernuten läßt sich durch Veränderung der Dochtstärke vermehren oder vermindern. Für Eisenbahnwagenachsensmierung der preußischen Bahnverwaltung ist die sog. „Kissendochtölung“ üblich, wie sie in Abb. 28 abgebildet ist. Bei den Nadelölern (Abb. 27) ist statt des Dochtes eine Nadel derartig in das Zuflußrohr eingesetzt, daß das Öl zwischen Nadel und Rohr hindurchgehen muß. Die Nadel sitzt mit ihrem unteren Ende auf dem Zapfen auf und wird durch dessen Drehung bewegt. Infolge dieser Bewegung fließt das Öl gleichmäßig durch den engen Zwischenraum zwischen Rohr und Nadel auf den Zapfen. Dochtöler schmieren auch bei Stillstand der Maschine, falls man nicht die Dochte aus den Ölern herauszieht. Bei den Tropfölfen (Abb. 29) ist am unteren Ende des Ölgefäßes eine

Tropfdüse angebracht, durch welche das abtropfende Öl fließt und die durch die unteren Öffnungen am Hals des Gefäßes sichtbar ist. Der Ölufluß wird durch eine durch den Verschluß reichende Regulierspindel geregelt.

Größere Maschinen besitzen Zentralschmierapparate, welche verschieden betätigt werden. Dies geschieht entweder durch die Maschine selbst, wie bei den Schmierpumpen und Schmierpressen, oder pneumatisch durch Luftdruck, der das Öl zu den Verbrauchsstellen preßt.

Für Transmissions- und Kurbelwellenlager verwendet man fast ausschließlich die Ringschmierung. Ihr Prinzip besteht darin, daß ein lose auf der Welle liegender Ring in eine Ölkammer taucht. Bei seiner Drehung reißt er das Öl mit, wodurch die Welle geschmiert wird. Es werden auch feste Schmierringe verwendet. Bei diesen wird das Öl durch ein Blech abgestrichen, fließt in Aussparungen und gelangt durch Löcher zur Welle.

Für Graphitschmierung sind eine ganze Reihe Apparate in Gebrauch, von denen die Vorrichtung von LUNKENHEIMER, BICKART, der Graphitschmierapparat mit Zirkulationspumpe, SCHNEIDER & HELMECKE, Magdeburg, erwähnt seien.

Die Benutzung der konsistenten Fette erfordert ein Hineinpressen zwischen die zu schmierenden Flächen. Die Vorrichtungen der Fettschmierung unterscheiden sich von denen zur Benutzung flüssiger Öle im wesentlichen durch die Anordnung zur Erzielung des nötigen Druckes und zerfallen in selbsttätige und solche Vorrichtungen, welche wiederholter Bedienung bedürfen. Zu letzteren gehört die STAUFFERSche Patentschmierbüchse (Abb. 30), bei welcher eine mit dem Fett gefüllte, unten offene und mit Innengewinde versehene Büchse auf die obere, tellerförmige Erweiterung des Abflußrohrs aufgeschraubt wird, so daß das zusammengepreßte Fett ins Rohr eintritt.

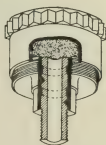


Abb. 30.
STAUFFER-Büchse.

Literatur: ENGLER-HÖFER, Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb. Bd. I–IV. Leipzig, S. Hirzel, 1913–1916. — E. GRAEFE, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenindustrie. Halle a. S. 1908. — J. GROSSMANN, Die Schmiermittel. Wiesbaden, C. W. Kreidel, 1909. — L. GURWITSCH, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung. Berlin 1913. — D. HOLDE, Untersuchung der Kohlenwasserstoffe und Fette. Berlin 1920. — KISSLING, Chemische Technologie des Erdöls. Braunschweig 1915. — KISSLING, Laboratoriumsbuch für die Erdölindustrie. Halle a. S. 1908. — A. KRAUSS, Der praktische Schmiermittelfabrikant. Trier 1920. — KÜNKLER, Die Fabrikation der Schmiermittel. Mannheim 1897. — G. LUNGE und H. KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks. 5. Aufl., Bd. I, Steinkohlenteer. Braunschweig 1912. — C. LUNGE und E. BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 1910–1912. — J. REDWOOD, Die Mineralöle und ihre Nebenprodukte. Übersetzt von L. SINGER. Leipzig, E. Baldamus, 1898. — H. RUPPRECHT, Schmiermittel. Leipzig. — VEITH, Das Erdöl. Handb. d. chem. Technologie von BOLLEY. Braunschweig 1892.

Böttger.

Schminke s. Kosmetische Präparate, Bd. VII, 205.

Schmirgel s. Schleifmittel, Bd. X, 10.

Schokolade s. Kakao, Bd. VI, 560.

Schübuischi ist die Bezeichnung für das Material aus Japan stammender Vasen, Geräte u. s. w., die aus einer Legierung von 50–70 % Kupfer mit 50–30 % Silber hergestellt sind; die Legierung wird dann durch eine besondere Beizbehandlung graugrün gefärbt. Durch Auslegen des Metalls mit Materialien, die von der Beize nicht angegriffen werden (z. B. Edelmetall), entstehen besonders schöne Wirkungen. Schübuischi ist verwandt mit dem Schakudo (s. d.).

E. H. Schulz.

Schuhcreme und **Schuhwichse** dient dazu, das Leder sowie sonstige Ausrustungsstücke mit einem farbigen glänzenden Überzug zu versehen, welcher konservierend auf das Leder einwirken und dem zerstörenden Einfluß von Schmutz und Nässe entgegenzutreten soll. Diese Aufgabe, welche teilweise auch von sonstigen, in der Hauptsache nur von Schuhfabriken, Schuhmachern und Sattlern verwendeten

Lederausputzmitteln, wie Lederlacken, Appreturen, Poliertinten und Dressings, gelöst werden muß, wird restlos nur von wenigen im Handel erhältlichen Präparaten erfüllt.

Den geringsten Anforderungen entspricht die fettarme Schuhwichse, welche daher durch die in jeder Beziehung bessere, seit Anfang dieses Jahrhunderts zur Einführung gelangte reine Wachswichse oder Schuhcreme trotz ihres geringeren Preises allmählich fast völlig verdrängt wurde, so daß die eigentliche Schuh- und Stiefelwichse bald nur noch historisches Interesse besitzen wird.

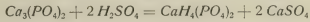
Während im Altertum das Leder für Fußbekleidung nur in rohem Zustande verwendet und erst im Mittelalter dazu übergegangen wurde, die gegerbten und feiner verarbeiteten Leder zu färben, ist die Gewohnheit, den Schuhen durch eine in besonderer Anlage hergestellte Wichse Farbe und Hochglanz zu verleihen, erst neueren Datums. Der auf dem Lande noch heute vielfach übliche Gebrauch, das Leder nur einzufetten, wurde allmählich fallen gelassen, da auf diese Weise behandeltes Schuhzeug durch allerlei unangenehme Begleiterscheinungen, wie Riechen und Schmutzen der mit Staub vollgesogenen Fettschichten, nicht mehr mit den verfeinerten Gewohnheiten der Städter in Einklang zu bringen war.

Der durch Schuhcreme oder Schuhwichse auf dem Leder zu erzeugende Glanz muß erst durch Bürsten und Polieren des Auftrags hervorgerufen werden, während dieser bei einigen der vorgenannten Lederausputzmittel schon gleich nach dem Auftragen erscheint.

Schuhwichse. Bei der Schuhwichse dient als glanzgebendes und die zugesetzte Farbe auf der Unterlage festhaltendes Mittel ein zuckerhaltiger Körper. Als solcher kommt allgemein der in der Rübenzuckerfabrikation beim Abschleudern des Zuckersafts zurückbleibende Melassesirup zur Anwendung. Da der durch die Wichse zu erzeugende Glanz in erster Linie von der Menge des darin enthaltenen Zuckers abhängt, so muß möglichst eine Melasse mit einem polarisierten Zuckergehalt von 48—50 % zur Anwendung kommen. Die Melasse wird vor ihrer Verwendung zur Verbesserung der Klebkraft und des Glanzes mit verdünnter Säure invertiert und durch gründliches Verrühren und Kochen homogen und leicht mischbar gemacht. Der Zuckergehalt einer Schuhwichse muß empirisch genau bemessen sein, da eine zu viel Zucker enthaltende Wichse leicht Feuchtigkeit anzieht, beim Lagern in Kübeln und Schachteln schweißt und der mit ihr erhaltene Schuhauftrag infolge Verringerung des Klebvermögens und Aufnahme von Luftfeuchtigkeit leicht abfärbt. Aus dem gleichen Grunde ist bei einer richtig zusammengesetzten Schuhwichse von einem vielfach empfohlenen Glycerinzusatz abzusehen.

Die Färbung wird durch eine Körperfarbe erzielt, und da Schuhwichse durchweg schwarz ist, so verwendet man hierfür mit Rücksicht auf den niedrigen Preis meist die durch Verkohlung entfetteter Knochen unter Luftabschluß gewonnene Knochenkohle (Bd. VII, 78, Spodium, Beinschwarz). Da diese nur 10—15 % reinen Kohlenstoff enthält, in der Hauptsache (rund 78 %) aber aus körnigem phosphorsaurem Calcium besteht, so muß letzteres zur Erzielung einer möglichst feinen, gut deckenden Farbe mit *konz.* Schwefelsäure umgesetzt werden. Das hierdurch entstehende primäre Calciumphosphat sowie Calciumsulfat muß die zugesetzte Schwefelsäure völlig zu binden vermögen. Ein Überschuß von letzterer würde wohl den in der Melasse enthaltenen Zucker verkohlen und hierdurch die Schwärze und Färbekraft erhöhen, andererseits aber die Klebkraft und den späteren Gärprozeß der Wichse beeinträchtigen, bzw. im Laufe der Zeit zerstörend auf das Leder einwirken. Die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure hängt daher von dem Gehalt der Knochenkohle an phosphorsaurem Calcium ab, der also vorher zu ermitteln ist, wenn man

nicht einen etwaigen Überschuß an freier Schwefelsäure nachträglich neutralisieren will. Unter Zugrundelegung einer 78 % igen Knochenkohle würde man nach der Formel:



für 100 Tl. Knochenkohle rund 49 Tl. konz. Schwefelsäure benötigen; doch bleibt man in der Praxis stets etwas unter der errechneten Menge.

Weiterhin zugesetzte neutrale Füllmittel, wie Bolus und schwarze Erdfarben (Schwarzkreide, Mineralschwarz, Schiefermehl, Steinkohlenstaub u. a. m.), dienen zur Verbilligung, Streckung und Verlangsamung des Gärprozesses, während Eisenvitriol-lösung zur Verbesserung des Oberflächenglanzes der in Dosen und Schachteln abgefüllten Schuhwiche dient.

Die übliche salbenartige Konsistenz wird außer durch den Melassegehalt noch durch Zugabe von einem minderwertigen Öl oder Fett erreicht, welches weiterhin die Aufgabe zu erfüllen hat, konservierend auf das Leder zu wirken und dieses gegen äußere Einflüsse unempfindlicher zu machen. Da hierdurch die Glanzwirkung der Wiche aber beeinträchtigt wird, so gelangt das Öl nur in ganz geringer Menge zur Anwendung. Des Zusatzes eines Konservierungsmittels bedarf es bei einer richtig zubereiteten Wiche nicht.

Besonders wichtig ist eine innige und gleichmäßige Vermischung der einzelnen Zutaten. Um dieses Ziel zu erreichen, genügt es nicht, die verschiedenen Bestandteile in einer gut arbeitenden Knet- oder Mischmaschine zu vermengen. Dazu bedarf es noch einer gründlichen Vermahlung auf Kollergängen oder Farbenreibmaschinen. Dies geschieht allerdings erst nach 2–3wöchigem Stehenlassen der Wiche an einem kühlen Ort in offenen Holzkübeln mit großem Querschnitt zum Zweck der Gärung. Sobald die Wiche nicht mehr arbeitet, wird sie meist durch eine Walzenmühle geschickt und dann in Eimer und mit Hilfe besonderer Füllmaschinen (Abb. 31) in Schachteln oder Dosen aus Holz oder Blech, welche an die Stelle der früher üblichen Steingutpöfje getreten sind, aufgefüllt und diese dann nach Passieren eines Schüttelblechs zugedeckelt. Ist dann nach mehrwöchigem Lagern die Wiche versandfähig, so werden die Holzschachteln beklebt und eingepackt (rolliert), die Dosen in Kartons gestellt und zum Versand gebracht.

Darstellung. Zur Herstellung einer guten Schuhwiche wird die Melasseemischung durch etwa 1/2stündiges Verkochen von 90 Tl. Rübenmelasse mit 6 Tl. Salzsäure (20° Bé.) und 4 Tl. Wasser vorbereitet. Der Kochprozeß wird am besten durch Einleiten von Dampf durch einen Injektor durchgeführt, welcher gleichzeitig die Rührarbeit ausübt, bis die Mischung 36° Bé. anzeigt. Von dieser Mischung werden für 100 kg Schuhwiche 51 kg mit 26 kg Knochenkohle, 2,5 kg Bolus und 2 kg Mineralschwarz gründlich verrührt. Hierbei setzt sich die geringe Menge der in der Melasseemischung enthaltenen ungebundenen Salzsäure mit dem phosphorsäuren Kalk der Knochenkohle zu Chlorcalcium um, das als hygroskopischer Körper einem Eintrocknen der Wiche entgegenwirkt, ohne hierbei die früher erwähnte unangenehme Eigenschaft eines Zuckerüberschusses oder Glyceringehalts aufzuweisen.

Weiterhin läßt man unter ständigem Umrühren 12,5 kg Schwefelsäure 66° Bé. tropfenweise mit Hilfe eines auf die Mischmaschine aufzusetzenden durchlochten Steiguttrögs zufließen und fügt der sich durch die Umsetzung der Schwefelsäure stark erwärmenden Wiche, sobald etwas Abkühlung eingetreten ist, nacheinander 4 kg Vaselineöl (oder Petroleumresiden, Tran u. s. w.) und 2 kg einer

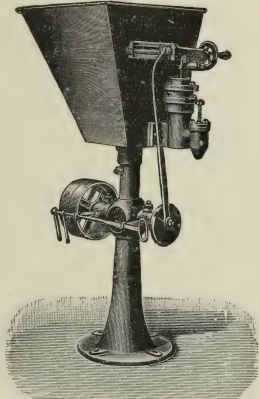


Abb. 31. Abfüllmaschine für Schuhwiche von GANZHORN & STIRN, Schwab.-Hall.

25%igen Eisenvitriollösung hinzu. Der Mischprozeß muß je nach der in der Maschine zu verarbeitenden Menge 1–2 Stunden fortgesetzt werden.

Mit Rücksicht auf die schädliche Einwirkung säurehaltiger Schuhwichse auf das Leder hat man auch vielfach versucht, Schuhwischse ohne Säurezusatz herzustellen. Die meist unter Zuhilfenahme von Gummi, Dextrin, Casein oder Sulfitablauge als Bindemittel erzeugten und feineres Beinschwarz sowie wasserlösliche Farbstoffe als färbendes, Melassesirup oder Stärkezucker als glanzgebendes Mittel enthaltenden Wischen haben jedoch mit Rücksicht auf die geringere Wetterbeständigkeit, ihren höheren Gestehungspreis u. a. m. so viele Nachteile, daß sie praktisch niemals Bedeutung erlangten.

Auf Schuhwischse erteilte Patente: *D. R. P.* 11185, 14589, 14952, 14956, 16114, 18119, 19048, 19297, 52588, 77126, 83088, 103684, 104749, 114401, 317760.

Literatur: ANDÉS, Die Fabrikation der Stiefelwichse und Lederkonservierungsmittel. 3. Aufl., Wien 1912. – BRUNNER, Die Fabrikation der Schmiermittel, der Schuhwischse und Lederschmiere. 6. Aufl., Wien 1906.

Schuhcreme. Die Einführung besserer Ledersorten, insbesondere des naturledernen Schuhwerks, für welche die schwarze Schuhwischse keine Verwendung mehr finden konnte, erforderte besondere Auffrischungsmittel für die durch das Tragen fleckig und bei mangelnder Pflege unscheinbar gewordenen Schuhe. Nach verschiedenen Versuchen wurden hierfür flüchtige Wachslösungen oder wachshaltige Seifenpräparate in der Konsistenz der alten Schuhwischse angeboten, welche ihren Zweck, das Leder zu reinigen und mit neuem Glanz zu versehen, auch voll erfüllten. Der Gedanke, diese neuen Schuhglanzmittel auch für feineres schwarzes Lederzeug und Schuhwerk zu verwenden, lag dann überaus nahe, zumal diese nicht wie Schuhwischse mit einer größeren Menge schwarzer Körperfarbe versetzt werden mußten, sondern direkt mit dem viel farbkräftigeren, den Glanz des neuen Mittels nicht beeinträchtigenden schwarzen Teerfarbstoff gefärbt werden konnten. So wurde denn schließlich eine Schuhsalbe gewonnen, welche eine wesentlich dünnere Auftragschicht auf dem Schuhwerk zurückließ und bei mäßiger Reibung einen weit besseren Glanz als die bisherige Schuhwischse hervorrief. Daß dieser auch bei feuchtem Wetter anhielt, der Auftrag nicht abfärbte, sich als nicht staubbindend erwies und sogar wasserdicht war, bedeutete einen derartigen Fortschritt, daß die Verwendung dieser säurefreien Wachswischen für feinere Schuhwaren immer größere Verbreitung fand. Gerade weil bei diesen durch nicht sachgemäße Pflege sowohl das Leder wie die Form des Schuhs besonders stark leidet, brach sich bald die Erkenntnis Bahn, daß nicht nur die Qualität des betreffenden Schuhputzmittels, sondern auch die Art und Weise, mit welcher man sich dieses Präparats bediente, von großer Bedeutung für die Erhaltung des Schuhwerks sei.

Da die Fabrikanten der bisherigen Schuhwischen mit Zähigkeit am Althergebrachten hingen, so tauchten bald zahlreiche neue Betriebe auf, welche derartige Wachswischen in großen Mengen erzeugten und für schnelle Einführung dieses neuen Schuhputzmittels sorgten.

Das Charakteristicum aller dieser säurefreien Schuhcremes, die unter allen möglichen Phantasienamen vorkommen, ist ihr Wachsgehalt. Dieser Wachsgehalt dient nicht allein zum Glänzendmachen der Lederoberfläche, sondern macht diese bei sachgemäßer dauernder Behandlung auch wasserdicht und schützt sie vor den zerstörenden Einflüssen der Atmosphärien sowie vorzeitiger mechanischer äußerer Abnutzung. Durch das Fehlen mineralischer Säuren, die beim Freiwerden zerstörend auf das Leder einwirken, sowie durch die bequeme und reinliche Anwendungsweise, den geringen Verbrauch, den tiefen Hochglanz, der mit geringen Ausnahmen

selbst bei Regenwetter anhält, haben die Schuhcremes trotz ihres höheren Preises rasch Verbreitung gefunden.

Diese Wachswichsen zerfallen nun in 2 Hauptgruppen, u. zw. in solche, welche eine durch Erwärmung bewirkte und mit Teerfarbstoffen gefärbte Lösung von vegetabilischem, animalischem oder Mineralwachs und festen Kohlenwasserstoffen in Terpentinöl oder ähnlichen flüchtigen Lösungsmitteln darstellen, und in solche, welche eine teilweise verseifte oder emulgierte Mischung von alkalischer Lauge mit Wachskörpern und Farbe bilden.

Fast so groß wie die Verschiedenartigkeit der Namen für diese Wachswichsen sind auch die zur Fabrikation empfohlenen Rezepte und Arbeitsmethoden, die oft in der unglaublichsten Zusammenstellung in der Fachliteratur zu finden sind.

Wasserfreie Schuhcreme.

Als der erste und hervorragendste Vertreter der Schuhcremes der ersten Gattung wurde das unter dem Namen „Guttalin“ bekannte Präparat im Jahre 1900 eingeführt; noch heute dient dieses vielfach als Vorbild für terpentinöhlaltige, wasserfreie Schuhcremes. Der Hauptvorteil des Guttalins und seiner ebenbürtigen Epigonen besteht in ihrer Fähigkeit, dem Leder ungemein schnell Glanz von hervorragender Intensität und satter Schwärze zu verleihen. Dies wird allein durch eine sachgemäße Zusammensetzung, in welcher die glanzgebenden Wachsmaterialien, so insbesondere Carnaubawachs, Kandelillawachs, Schellackwachs, Montanwachs und Bienenwachs zu den lediglich als Füllmittel und Konsistenzregler dienenden festen Kohlenwasserstoffen mit niedrigem Schmelzpunkt, also Ceresin oder Paraffin, im richtigen Verhältnis stehen, ermöglicht. Würde man ausschließlich härtere Wachse verwenden, so wäre es schwierig, die Trennung vom Terpentinöl während der Abkühlung zu verhindern, da eine eigentliche Lösung nicht vorliegt, ganz abgesehen davon, daß die Geschmeidigkeit des Leders durch die härtere Wachsschicht stark beeinträchtigt würde.

Abgesehen von einer beliebigen Verminderung des Carnaubawachszusatzes bzw. Verwendung billigerer Hartwachse wird der Rohgestehungspreis des Fabrikats dadurch erheblich verringert, daß statt des teuren doppeltraffinierten Hartparaffins halbraffiniertes Paraffin von gleicher Gradation genommen wird. Die infolge der unvollkommenen Raffination vorherrschende graue oder gelbe Färbung des Paraffins stört bei schwarzen Schuhcremes nicht. Der Ölgehalt dieser halbraffinierten oder nur gepreßten Paraffine schwankt zwischen 3% und 15%, wodurch allerdings die hiermit hergestellten Ledercremes beim Auftragen in dünner Schicht einen schwach blaugrünlichen, matten Hauch erhalten, der jedoch durch erhöhten Farbzusatz, Verwendung eines braunstichigen Nigrosins oder Beimischung geringer Mengen eines gelben Teerfarbstoffs leicht verdeckt wird. Da die Bindung der mit halbraffiniertem Paraffin hergestellten Masse durch ihre leichtere Löslichkeit bzw. Verteilbarkeit in Terpentinöl und geringere Krystallisationsfähigkeit besser ist als bei alleiniger Verwendung von Hartparaffin, so wird auch der oft bei mit hohem Carnaubawachsgehalt versehenen Ledercremes empfundene Mißstand, daß sich das Terpentinöl leicht am Dosenrand ausscheidet, durch baldige Verdunstung die Masse hart und brüchig macht und in der Dose lockert, etwas vermindert. Der in dem halbraffinierten Paraffin vorhandene Ölgehalt wirkt bindend auf das Terpentinöl, und der sich hierbei abspielende Vorgang ist so zu erklären, daß der Ölgehalt dem natürlichen Krystallisationsbestreben des Paraffins entgegenwirkt und mit diesem nach dem Aufschmelzen und Vermischen mit anderen Wachsmaterialien einen amorphen Körper bildet, welcher das Verdünnungsmittel, also in der Hauptsache das Terpentinöl,

begierig in sich aufsaugt und somit einen gleichmäßigen, durch abgeschiedene Krystalle nicht unterbrochenen Salbenkörper ergibt. Ein Zusatz von Paraffinöl zu doppeltraffiniertem Paraffin übt diese Wirkung nicht aus und beeinträchtigt den Glanz.

Wenn auch heute infolge des hohen Preises nicht mehr so viel Carnaubawachs für Schuhcremes verwendet wird, so ist dieses dennoch ein ausschlaggebendes Rohmaterial für schwarze Schuhcremes mit gezeichneter Oberfläche. Als Ersatz für das teure Carnaubawachs hat sich seit einigen Jahren rohes Montanwachs (Bd. III, 25) gut eingeführt und vorzüglich bewährt. Auch die mit Montanwachs hergestellten „Spezialwachse“ können in richtiger Zusammensetzung gute Dienste leisten; doch ist und bleibt in der Hand des Fabrikanten reines Braunkohlenbitumen der beste Carnaubawach ersatz. Von den bis jetzt gehandelten Sorten ist die Ware, welche nach dem Benzolverfahren gewonnen wurde, für wasserfreie Terpentinölcremes unbedingt zu bevorzugen. Ein reines Montanwachs läßt sich, ganz abgesehen von dem Schmelzpunkt, schon äußerlich leicht von den mit Paraffin oder sonstigen Materialien versetzten Montanwachskompositionen durch seinen splitterigen Bruch und seine große Härte unterscheiden.

Schuhcremes, in denen das Carnaubawachs gänzlich durch Montanwachs, Kandelillawachs oder Schellackwachs ersetzt ist, zeigen meist, eine richtige Verarbeitung und Mitverwendung eines geeigneten Paraffins vorausgesetzt, eine glatte Oberfläche, während carnaubawachshaltige Cremes eine ganz charakteristische Oberflächenzeichnung aufweisen, die eine Reihe unregelmäßiger, vom Rande zur Mitte der Dose sich hinziehender matter und feinliniger Ringe darstellt. Diese Ringbildung wird durch den Gehalt des Carnaubawachses an Myricylalkohol (*Schmelzp.* 84°) hervorgerufen, welcher an der Oberfläche der Dosen bei der Abkühlung aus dem verdunstenden Terpentinöl in feinen Nadeln auskrystallisiert, sofort erstarrt und mit der gleichfalls zur Krystallbildung neigenden Paraffinmischung jene Zeichnung hervorruft. Ein Zusatz von Bienenwachs, welches gleichfalls Myricylalkohol enthält, trägt jedoch zur Verschärfung der Zeichnung nicht bei. Diese Zeichnung, welche am schnellsten im Luftzug eintritt, kann künstlich selbst bei nur geringem Carnaubawachsgehalt durch leichte Luftzirkulation über den frisch gefüllten Dosen befördert werden.

Da das Montanwachs infolge seines zähen Charakters in Lösungen nur langsam erstarrt, so empfiehlt es sich, die Ausfülltemperatur von nur bzw. in der Hauptsache mit Montanwachs als glanzgebendem Körper hergestellter Schuhcreme um einige Grade niedriger zu nehmen als bei mehr Carnaubawachs enthaltenden Ansätzen. Die natürliche dunkle Farbe des Montanwachses erfordert nur einen geringen Zusatz an Farbstoff, so daß 1% Nigrosinbase auf die fertige Crememasse völlig genügt. Zur besseren Lösbarkeit und Farbentwicklung der Nigrosinbase wird diese durch Olein oder Stearin in eine fettsaure Verbindung, welche sich in der Terpentinölwachsmasse glatt löst, übergeführt. Das auf diese Weise aufgeschlossene Nigrosin wird dann später in der erforderlichen Menge der Wachslösung eingerührt.

Die Fabrikation von wasserfreien Schuhcremes erfordert insofern große Aufmerksamkeit, als das Gelingen einer guten, gleichmäßigen Oberflächenzeichnung und Konsistenz von der Innehaltung ganz bestimmter Ausfülltemperaturen abhängt und infolgedessen genau mit dem Thermometer gearbeitet werden muß.

Die beste Schmelzanlage ist eine solche mit Dampf, d. h. also Dampffässer oder Duplikatoren (Bd. II, 723, Abb. 314), welche an eine mit gewöhnlichem oder gespanntem Dampf gespeiste Leitung angeschlossen sind. Da, wo Dampf zur Heizung der Kessel nicht zur Verfügung steht, bedient man sich am besten der Wasserbad-

kessel (Bd. II, 723, Abb. 313), d. h. also stark gebauter Kessel mit direkter Feuerung, in welche im Innern ein zweiter, dünnwandigerer Kessel eingehängt ist, der mit dem äußeren Kessel durch Verschraubung fest verbunden ist. Der Zwischenraum zwischen dem äußeren und inneren Kessel wird durch eine verschließbare Öffnung zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser angefüllt, welches durch die direkte Feuerung bis auf die Siedetemperatur gebracht werden kann. Damit bei starker Erhitzung kein Überdruck entsteht, muß der Zwischenraum zwischen den beiden Kesseln mit einem Sicherheitsventil versehen sein. Der Inhalt des von dem kochendheißen Wasser umschlossenen inneren Kessels wird hierbei genügend heiß, so daß die zur Herstellung von Schuhcremes erforderlichen Schmelzungen hierin vorgenommen werden können, wenn der Schmelzprozeß auf diese Weise auch wesentlich länger dauert als beim Schmelzen durch indirekten Dampf.

Der Schmelzprozeß geht in der Weise vor sich, daß man zuerst das Carnauba- bzw. Montanwachs oder sonstige glanzgebende Wachse bzw. ihre Mischung in den vorher angewärmten Kessel in der Reihenfolge ihrer Härtegrade gibt. Wenn diese Wachse unter ständigem Umrühren von Hand oder mit Hilfe eines langsam gehenden Rührwerks zum Schmelzen gebracht sind, wobei die Temperatur des Kesselinhalts nicht über 90–95° hinausgehen darf, gibt man die fettsaure Nigrosinbase und, wenn auch diese in der Wachsmasse gelöst ist, das in Stücke zerschlagene Paraffin portionsweise hinzu, worauf bei kleineren Kesseln schon der Dampf abgestellt werden kann. Das noch ungelöste Paraffin schmilzt dann leicht in der heißen Wachsmischung. Ist alles Paraffin geschmolzen, so wird unter ständigem Umrühren das Terpentinöl in dünnem Strahle zugegeben, wodurch die Temperatur auf etwa 56°, bei Verwendung von Montanwachs auf 52–54° sinken muß. Infolge der durch das Ablassen der fertigen Masse in die Füllkannen oder Füllmaschinen eintretenden Abkühlung und Zeitverluste darf die Temperatur höchstens um weitere 4° sinken, so daß dann gleich bei 52/48° ausgefüllt werden muß. Eine zu heiß oder zu kalt gewordene Schuhcreme dieser Art kann durch nachträgliches Abkühlenlassen oder Erwärmen nicht mehr gerettet werden, falls eine gleichmäßige ringförmige Oberflächenzeichnung und eine homogene Creme verlangt wird.

Von Einfluß auf die Oberflächenzeichnung ist auch die Größe der Dose. Die bevorzugteste Form ist eine runde, dicht schließende Dose aus gestanztem Weiß- oder Stahlblech mit eingedrücktem Boden, etwa 14 mm hoch, mit einem Durchmesser von 65 mm und einem Inhalt von 45–50 g. Wird für diesen Inhalt die Dose niedriger und mit einem dementsprechend größeren Durchmesser genommen, so leidet infolge der schnelleren und gleichmäßigen Erkaltung der Masse in den flachen Dosen, die der Luft in dieser Packung naturgemäß eine größere Fläche darbietet, das Bild der Oberfläche, das in diesem Fall unter normalen Umständen meist ein glattes Aussehen haben würde. Außerdem trocknet in den hohen Dosen mit geringem Durchmesser die Creme nicht so leicht aus. Durch wechselseitige Umlagerungen im Innern wird die Creme homogen und fest.

Da das in der Schuhcreme und Bohnermasse enthaltene Terpentinöl lediglich als Verdünnungsmittel der Wachsmasse dient, welches diese in eine salbenartige, schmierfähige Form bringen soll, um nach erfolgtem Auftrag möglichst rasch und geruchlos zu verdunsten, also nichts mit der eigentlichen Glanzwirkung der Creme zu tun hat, so sind die Versuche, Terpentinöl durch billigere Surrogate zu ersetzen, schon recht alt.

Der beste Terpentinölersatz für Schuhcreme ist Benzin, u. zw. dessen letzte Fraktion, sog. Schwer- oder Lackbenzin. Der schwache Petroleumgeruch kann durch

ein geeignetes Parfüm, wie z. B. Kiefernadelöl, Birkenteeröl, Citronellöl, Terpeneol etc. oder eine geeignete Komposition, gedeckt werden.

Die Anforderungen, welche man an ein für die Schuhcreme- und Bohnermassefabrikation geeignetes Benzin stellen muß, sind neben möglicher Geruchlosigkeit eine restlose, aber nur langsame Verdunstungsfähigkeit, welche der des reinen Terpentins möglichst nahekommen muß.

Der bei der Fabrikation von wasserfreier Schuhcreme zu beachtende Unterschied zwischen Terpentinöl und Benzin besteht darin, daß sich das in der Wachsmischung stets vorhandene Paraffin dem Terpentinöl gegenüber kolloidal verhält und beim Abkühlen gallertartig ausfällt. Diese kolloidale Beschaffenheit hindert die leicht krystallisierbaren Wachsmischungen, also die Paraffine, am direkten Auskrystallisieren, wodurch sich das Terpentinöl von den Paraffinkrystallen scheiden würde. Dem Benzin gegenüber verhält sich Paraffin mehr krystalloid, indem sich dieses aus einer derartigen Lösung beim Abkühlen mehr flockig sowie in kleinen Schuppen und Blättchen abscheidet, welche sich zum Teil vom Lösungsmittel trennen. Dies ist auch die Ursache, daß sich bei einer lediglich benzinhaltigen Schuhcreme das ungebundene Benzin beim Lagern der fertigen Creme an der Dosenoberfläche abscheidet und die Masse selbst vielfach „grißig“ wird, als ob die innere Bindung verloren gegangen wäre.

Da schon beim Zusammentreffen der heißen paraffinhaltigen Wachsmasse mit dem als Verdünnungsmittel dienenden kalten oder nur schwach angewärmten Benzin die leicht krystallisierbaren Anteile des Paraffins unter Umständen flockig ausfallen können, so empfiehlt es sich, wenn irgend möglich, die Verdünnung der Wachsmischung im Kessel stets mit Terpentinöl oder einer Mischung von diesem mit raffiniertem Kienöl einzuleiten, um vor allem die Paraffinkrystalle erst kolloidal zu binden. Als Terpentinölersatzmittel kommen außer Harz- und Mineralöldestillaten noch solche des Braunkohlenteers (Solaröl) und Steinkohlenteers (Benzol) in Frage sowie neuerdings chlorierte (Tetrachloräthan) und vor allem hydrierte Produkte (Tetralin).

Außer dem mehrfach erwähnten Carnaubawachs und Montanwachs werden als glanzgebende Wachse insbesondere noch Kandelillawachs, Schellackwachs, Bienenwachs und Carnaubawachsrückstände verwendet. Ein Zusatz von dem ebenfalls Glanz erzeugenden Japanwachs für wasserfreie Schuhcreme ist nicht zu empfehlen, da einerseits infolge seines niedrigen Schmelzpunkts weniger Terpentinöl od. dgl. genommen werden muß, so daß die Schicht auf dem Leder bei dem Auftrag also dicker wird, andererseits die Klebrigkeit des Japanwachses, die noch stärker ist als die des Bienenwachses, eine größere Verwendung ausschließt. Die Glanzwirkung des in vereinzelt Fällen noch empfohlenen Spermacets ist zu gering, um den hohen Preis zu rechtfertigen. Harz sollte Terpentinölcremes nicht zugesetzt werden, da es die Cremes weich und klebrig macht und bei häufiger Anwendung eine vom Leder nur schwer zu entfernende Kruste bildet, wodurch das Leder hart und brüchig wird. Japanwachs, Harz und das ebenfalls vereinzelt für Schuhcremes empfohlene Wollfett sollte mit Rücksicht auf seine leichte Emulgierbarkeit lediglich für wasserhaltige Cremes herangezogen werden. Rohes oder raffiniertes Ozokerit bzw. Ceresin wird am besten überall durch das leichter schmelzende Paraffin ersetzt, da die hiermit hergestellten Schuhcremes schmierfähiger sind und in den Dosen nicht zu leicht eintrocknen.

Für hellfarbige Schuhcremes, von welchen nicht ein derartiger Hochglanz verlangt wird wie für schwarze Schuhcremes, da dieser auf farbigem Untergrunde gar

nicht so zur Geltung kommt wie bei schwarzem Untergrunde, nimmt man wesentlich mehr Paraffin, meist in Verbindung mit Handelsceresin, Carnaubawachs, Carnaubawachsrückständen, Kandelillawachs, raffiniertem Montanwachs oder Bienenwachs. Da farbige Schuhcreme den zu putzenden Untergrund nicht zu decken braucht, farbiges Schuhwerk also nur einer ganz geringen Menge Creme bedarf, so ist nicht zu befürchten, daß die körperhaltigere farbige Creme eine zu dicke Schicht auf dem Leder zurückläßt. Auch hier kommen, soweit eine besondere Deckkraft nicht verlangt wird, als Farbe lediglich die Teerfarbstoffe in Betracht, da Körperfarben unlöslich sind und deshalb in den heiß aufgefüllten Dosen zu Boden sinken, den Glanz der Creme beeinträchtigen und die Poren des Leders verstopfen würden.

Zu den farblosen Cremes gehören auch die sog. Reinigungscremes, weiße bzw. farblose Pasten von weicherer Konsistenz als die üblichen Schuhcremes. Die Herstellungsweise ist die gleiche wie bei diesen; nur wird ein größerer Teil des Terpentinöls bzw. die ganze Menge durch Schwerbenzin, Solventnaphtha, Aceton oder sonst gut reinigende und schmutzlösende Verdünnungsmittel ersetzt und die Creme weicher gehalten.

Zur Herstellung von wasserfreier schwarzer Schuhcreme, welche in der Dose einen mit Ringzeichnung versehenen Oberflächenspiegel aufweist und auf dem Schuhwerk mit wenigen Bürstenstrichen einen dünnen schwarzen Glanz erzeugt, schlägt man folgendes Verfahren ein:

In einem Kessel der vorgeschriebenen Art werden 4 Tl. in kleine Stücke zerschlagenes oder auf maschinellm Wege zerkleinertes Carnaubawachs bei 90–95° unter Umrühren geschmolzen. Ist auch das letzte Stückchen zergangen, so gibt man 2–3 Tl. einer 50%igen aufgeschlossenen Nigrosinbase auf, nachdem auch diese zerschmolzen und mit dem Carnaubawachs vermischt ist, fügt man 10 Tl. ebenfalls in kleine Stücke zerschlagenes rohes Montanwachs hinzu und hierauf 14 Tl. Paraffin 50–52°. Ist auch dieses unter ständigem Umrühren geschmolzen, so läßt man 50 Tl. Terpentinöl allmählich einfließen und vollendet die Verdünnung durch Beigabe von 20 Tl. Schwerbenzin. Das Mengenverhältnis zwischen Terpentinöl und Benzin unterliegt je nach dem Tagespreise sowie nach Jahreszeit und gewünschter Konsistenz gewissen Schwankungen. Die Temperatur der nunmehr fertigen Crememasse wird, falls Überhitzung vermieden wurde, nunmehr zwischen 52 und 56° liegen, so daß der Kesselinhalt gleich ausgefüllt werden kann, da die geeignetste Ausfülltemperatur je nach der Menge der Hartwachs 46–50° beträgt. Ein Erkaltenlassen der fertigen Creme und späteres Aufwärmen vor dem Ausfüllen ist zu vermeiden, da hiermit nicht unerhebliche Verdunstungsverluste verbunden sind und die Oberfläche der Creme in den Dosen meist einen unschönen, fleckigen Spiegel erhält.

Die Farblösung wird am besten in größeren Mengen auf Vorrat hergestellt, u. zw. in der Weise, daß man einen ausschließlich für die Farbenbereitung bestimmten Kessel zur Hälfte mit Olein füllt und dieses bis auf 90° erwärmt. Hierauf gibt man in kleinen Partien unter ständigem Umrühren die gleiche Gewichtsmenge einer besonders farbkraftigen Nigrosinbase hinzu und erhitzt die Mischung bis auf etwas über 100° so lange, bis die völlige Aufschließung der Base erfolgt ist. Die fertige Auflösung kann dann in Formen ausgefüllt und nach Bedarf in Stücke zerschlagen werden, oder man gibt die fertige Farblösung in warmflüssigem Zustande der Carnaubawachsschmelze hinzu, in welchem Falle die Farblösung natürlich jeweils aufzuwärmen ist. An Stelle von Olein kann auch Stearinsäure verwendet werden; doch nimmt man in diesem Falle stets mehr Stearin, um die Base völlig aufzuschließen bzw. in das fettsaure Salz überzuführen.

Je nach Art und Beschaffenheit der verwendeten Rohmaterialien, insbesondere der Hartwachs, müssen an vorstehender Zusammenstellung, welche als Musterbeispiel dienen soll, entsprechende Veränderungen vorgenommen werden.

Zur Herstellung von wasserfreier hellfarbiger Schuhcreme werden 2 Tl. Carnaubawachs oder Bienenwachs, 10 Tl. Handelsceresin naturgelb 56–58°, sowie 18 Tl. Paraffin 50–52° unter ständigem Umrühren geschmolzen und je nach gewünschter Färbung mit einer geringen Menge eines farbkraftigen öllöslichen Teerfarbstoffs (s. Fettfarbe, Bd. V, 433) gefärbt. Ist die Schmelze völlig aufgelöst, so läßt man unter ständigem Umrühren 50 Tl. Terpentinöl und dann 20 Tl. Schwerbenzin zufließen. Soll die Creme nicht gefärbt werden, also weiß bleiben, so muß man natürlich prima gelbes Carnaubawachs oder dafür die doppelte Menge raffiniertes weißes Carnaubawachs bzw. gebleichtes Bienenwachs oder raffiniertes Montanwachs, sowie doppelt raffiniertes Ceresin und Paraffin verwenden. Bei farbigen Cremes kann man an Stelle des Carnaubawachs mit demselben Erfolge auch Kandelillawachs anwenden.

Wasserhaltige Schuhcreme.

Bei der Herstellung von wasserhaltiger Schuhcreme können nur solche Wachskörper Verwendung finden, welche sich durch eine entsprechende Behandlung in Wasser lösen bzw. hierin emulgieren lassen. Um dies zu erreichen, werden die Wachse durch Alkalien teilweise zerlegt, indem man die in dem Wachs enthaltenen Fett- und Wachssäuren verseift. Da die in Betracht kommenden Wachse neben den

verseifbaren Anteilen auch größere Mengen unverseifbarer Wachsalkohole und Kohlenwasserstoffe enthalten, so ist die Verseifung nur unvollkommen. Die unverseiften Bestandteile der Wachsmischung bleiben bei einem richtig geleiteten Verseifungsprozeß jedoch in feiner Emulsion in der Wachsseife verteilt, so daß die erkaltete Masse eine glatte und schmierfähige Salbe darstellt, ohne daß sich die unverseiften Anteile während der Abkühlung wieder ausscheiden.

Als Emulsionsbildner wird durchweg Pottasche verwendet, da kaustische Alkalien auch die Wachsester zersetzen und somit ihre Glanzwirkung beeinträchtigen würden. Auch die sonst noch vielfach vorgeschlagenen Natrium- und Kaliumsalze sind unbrauchbar, da die mit ihnen hergestellten Wachsseifen nur geringe Mengen Wasser zu absorbieren vermögen.

Da sich die Menge des zur Verseifung bzw. Emulgierung der Wachsmischung erforderlichen Alkalis nach der Menge der verseifbaren Fett- bzw. Wachs säuren richtet, so muß man bei Wachsgemischen mit höheren Verseifungszahlen auch mehr Alkali anwenden als bei solchen mit niedrigeren. Die zur Emulgierung der Wachsmischung erforderliche Menge Pottasche wird nach folgender Formel berechnet:

$$\frac{G \cdot V + G_1 \cdot V_1 + G_2 \cdot V_2 + G_3 \cdot V_3 \dots}{1000} \cdot 1,5$$

In dieser Formel bedeutet G die Gewichtsmenge der zu den verseiften Cremes zu benutzenden Wachsorten 1, 2, 3 u. s. w.; V, V_1, V_2, V_3 u. s. w. bedeuten die Verseifungszahlen der betreffenden Wachsorten. Für die später erwähnte Vorschrift würde also folgende Formel aufzustellen sein:

$$\frac{4 \cdot 45 + 2 \cdot 190 + 2 \cdot 0 + 10 \cdot 80}{1000} \cdot 1,5 = \frac{180 + 380 + 0 + 800}{1000} \cdot 1,5 = 2,04$$

Durch einen geringen Seifenzusatz wird der ganze Verseifungsprozeß wesentlich erleichtert und die Emulsion sowie die Konsistenz und Schmierfähigkeit der Creme verbessert. Es empfiehlt sich, nur Kernseifen aus Talg oder Palmöl bzw. deren Fettsäuren zu verwenden, da ihre wässrigen Lösungen einen gelatinöseren Seifenleim als solche aus Olivenöl, Ricinusöl, Harz od. dgl. ergeben.

Als Beispiel für die Herstellung einer verseiften Creme möge nachstehende Vorschrift dienen: In einem Dampfpaß, welches an eine mit gespanntem Dampf gespeiste Leitung angeschlossen ist, oder in einem gußeisernen, mit direkter Feuerung versehenen Kessel bringt man 76 Tl. Wasser zum Kochen und löst hierin nacheinander 1 Tl. ungefüllte Kernseife, 3 Tl. wasserlösliches Nigrosin, 4 Tl. Carnaubawachsrückstände, 2 Tl. Pottasche 96–98%, 2 Tl. Harz, 2 Tl. Paraffin und 10 Tl. rohes Montanwachs unter ständigem Rühren auf, wodurch eine dünnflüssige Seifenemulsion entsteht. Das Kochen wird auch nach erfolgter Lösung der Wachbestandteile noch eine kurze Zeit fortgesetzt, um so das freie Kohlendioxid zu vertreiben, was durch energisches Umrühren gefördert wird. Zur Erleichterung des Schmelz- und Emulgierungsprozesses müssen die zugesetzten festen Rohwaren in möglichst zerkleinertem Zustand angewendet und in kleinen Portionen zugefügt werden. Unter ständigem Umrühren läßt man die fertige Crememasse bis auf 60° abkühlen, worauf man mit dem Abfüllen beginnen kann. Da sich bei höheren Temperaturen das Paraffin sowie die sonstigen unverseifbaren Bestandteile und nur lose emulgierten Wachsteile aus der Emulsion ausscheiden und an die Oberfläche der Dosen emporsteigen können, woselbst sie in fleckigen Ausscheidungen erstarren würden, so ist die Crememasse, ganz gleichgültig, ob sie für Dosen- oder Gläserfüllung bestimmt ist, möglichst bis zum beginnenden Eindicken umzurühren. Die geeignetste Ausfülltemperatur liegt je nach der Art der verwendeten Rohmaterialien zwischen 50 und 70° und muß jeweils durch Versuche bestimmt werden. Im allgemeinen ist daran festzuhalten, daß eine Creme ein umso schöneres Aussehen erhält, je niedriger die Temperatur der Crememasse beim Ausfüllen war.

Der Zweck des die Verseifbarkeit bzw. Emulgierbarkeit der Wachsmasse eigentlich erschwerenden Paraffinzusatzes ist der, das mit der Creme behandelte Leder mit einem dünnen, wasserbeständigen Wachshauch zu überziehen, welcher einem Abfärben des Schuhcremeauftrags durch die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit entgegenwirkt. Die Erschwerung der Verseifbarkeit durch den Paraffinzusatz wird durch den Gehalt an Seife und Harz wieder aufgehoben, während die hierdurch hervorgerufene Beeinträchtigung der Glanzwirkung durch das Paraffin ausgeglichen wird. Damit diese auch voll zur Geltung kommt, darf nur ein ölfreies, doppelt-refiniertes Paraffin verwendet werden.

Soll verseifte Schuhcreme hergestellt werden, deren Oberfläche schon in der Dose einen guten Spiegelglanz besitzt, so kann man dies leicht durch Zusatz

von etwas Japanwachs erreichen, welches auch ganz besonders zur Erleichterung des Emulgierungsprozesses sowie zur Bindung der unverseifbaren Bestandteile beiträgt, so daß eine besonders feine, homogene Creme entsteht. Hierbei darf jedoch nicht vergessen werden, daß Japanwachs ebenso wie Harz die Konsistenz einer Creme herabsetzt, ein Umstand, welchem durch Reduzierung des Wasserzusatzes Rechnung getragen werden muß. Dem Farbstoff ist ganz besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Für verseifte Cremes eignen sich nur solche wasserlösliche Nigrosine, welche völlig alkalibeständig sind und nicht, wie das vielfach der Fall ist, in einer verseiften Creme nach Blauviolett umschlagen, so daß man diese erst durch Zusatz von etwas wasserlöslichem Orange oder Gelb abstumpfen muß.

Vereinzelt werden verseifte Schuhcremes kurz vor dem Ausfüllen auch mit Parfüms sowie Konservierungsmitteln versetzt. In letzterem Falle genügt ein Zusatz von 0,2 % Formaldehyd, um einer Schimmelbildung bei Verwendung nicht völlig keimfreien Wassers vorzubeugen. Von der Mitverwendung von Terpentinöl bei verseiften Cremes ist abzuraten, da die Crememasse hierdurch, zumal bei Anwesenheit von Montanwachs, leicht vorzeitig eindickt. Außerdem zeigt eine terpentinöhlaltige verseifte Creme niemals einen einwandfreien Oberflächenspiegel, da dieser durch das Bestreben des Terpentinöls, in der heißen Masse an die Oberfläche zu dringen und hier unter Zurücklassung der von ihm gebundenen Wachsalkohole und Kohlenwasserstoffe zu verdunsten, blind und fleckig wird. Der durch den Terpentinölzusatz bezweckte Vorteil, die Verbesserung der Schmierfähigkeit, ist also im Vergleich zu den vielen Nachteilen zu gering. Besser sind die neuerdings aufgekommenen ölhaltigen verseiften Cremes (Mischware), welche in der Hauptsache mit fettlöslichen Teerfarbstoffen gefärbt werden und infolgedessen feuchtigkeitsbeständiger sind.

Das Ausfüllen geschieht ebenso wie bei wasserfreien Schuhcremes und Bohnermassen durch die hier erwähnten Fülltrichter (Bd. II, Abb. 315 und 316) oder durch mit Wassermantel umgebene Ausfüllmaschinen (Bd. II, Abb. 317). Bei für Gläserfüllung bestimmten Schuhcremes wird der Wassergehalt der Creme um $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ des für Dosenfüllung ermittelten Wasserzusatzes erhöht.

Da für Gläserfüllung meist weiße oder farbige verseifte Schuhcreme genommen wird, so sei nachstehend eine Vorschrift für eine weiße Creme angegeben, welche durch Zusatz eines wasserlöslichen Teerfarbstoffs beliebig gefärbt werden kann:

2 Tl. Carnaubawachs hell, 4 Tl. Japanwachs, 14 Tl. Carnaubawachsrückstände echt, 0,5 Tl. Harz- oder Kernseife, 30 Tl. Wasser werden für sich erhitzt, bis Wachs und Harz durch Umrühren in fein verteilten Tröpfchen in dem heißen Wasser suspendiert werden können. Dann läßt man in dünnem Strahl eine durch Auflösen von 3,5 Tl. Pottasche in 46 Tl. Wasser hergestellte und hierauf zum Kochen gebrachte heiße Lauge unter ständigem Umrühren in die Mischung einfließen, worauf die Verseifung glatt vor sich geht und eine gleichmäßige Emulsion entsteht, welche nach dem Erstarren bei Verwendung reiner Rohmaterialien in ungefärbtem Zustande eine weiße Crememasse von richtiger Konsistenz ergibt.

Diese getrennte Fabrikationsweise wird vielfach vorgezogen, da durch die feine Verteilung der zu verseifenden Wachskörper diese der Lauge eine größere Angriffsfläche bieten; doch kommt man bei einiger Übung auch genau zu demselben Ziele, wenn man in der eingangs beschriebenen Weise vorgeht oder aber die Wachse und Harze für sich allein schmilzt und die vorher heißgemachte und ev. mit Seife versetzte Pottaschelösung der dünnflüssigen Wachsmischung unter ständigem Umrühren vorsichtig zufließen läßt.

Daß gerade weiße und farbige verseifte Cremes in Gläser abgefüllt werden, hat darin seinen Grund, daß die zum Füllen heller Cremes benutzten Teerfarbstoffe ihre reine Nuance beim Lagern in Blechdosen leicht verlieren. Durch die Berührung der alkalischen Verseifung mit den Metallwänden der Dosenuntersätze entstehen

nämlich elektrische Ströme, welche eine allmähliche, vom Boden und dem Dosenrand nach der Mitte zu fortschreitende Zersetzung der hellen Farbstoffe zur Folge haben. Durch diesen, als galvanische Wechselwirkung der Metalle (insbesondere Eisen oder Zinn) in alkalischem Medium aufzufassenden Vorgang tritt eine Spaltung des Farbstoffs bzw. Reduktion ein. Aber auch bei in durchsichtige Gläser verpackten Cremes kann durch die Einwirkung des Lichtes bei längerem Lagern eine äußerliche Änderung der Farbnuance eintreten. Dieser Erscheinung wird am besten durch Verwendung von Milchgläsern oder durch möglichst umfassende Beklebung der durchsichtigen Gläser mit Etiketten vorgebeugt.

Die Dosen und Gläser sind erst nach Verlauf etwa einer Stunde zuzudeckeln. Geschieht dies gleich nach dem Ausfüllen, so kondensieren die der Creme noch entstehenden Wassernebel auf der Innenseite des Deckels, wodurch die Oberfläche der Creme matt wird und später beim Abfallen der Wassertropfen Flecke bekommt.

Weitere Verfahren.

Die zahlreichen Versuche, Schuhcremes in flüssiger Form auf den Markt zu bringen, haben zu keinem brauchbaren Ergebnis geführt. Bekannt ist das durch *D. R. P.* 234728 geschützte Verfahren zur Herstellung von flüssiger Schuhcreme, welche mit 2% Eigelb und 0,5% Eieröl versetzt wird. Dieser Zusatz soll das Leder elastischer und geschmeidiger machen und den Glanz verbessern.

Mehrfach wurden auch Schuhglanzpräparate in Pulverform angeboten, welche im Grunde genommen nichts anderes als die zu Pulver vermahlenden und bei der Herstellung von Schuhcremes zur Anwendung gelangenden Wachsmischungen darstellen. Nach *D. R. P.* 223418 wird ein Schuh- oder Lederglanzpulver, bestehend aus gepulverten Harzen und Farbpulver, hergestellt, das zum Nachpolieren von mit Schuhcreme behandeltem Leder dient. Daß auch Lederputzmittel in fester Form in den Handel gebracht werden, darf nicht wundernehmen; denn im Grunde genommen sind diese Polierstifte nichts weiter als das schon seit langem bekannte Schuhmacherwachs, also eine in Formen gebrachte Mischung glanzgebender Wachse, nur daß bei den Polierstiften die Körperfarbe durch Teerfarbstoffe ersetzt ist. Durch *D. R. P.* 229423 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Lederputzmittels in fester Form geschützt, nach welchem Wachsorten mit Alkalien und wenig Wasser erhitzt und dann in Formen ausgefüllt werden. Durch Auflösen in heißem Wasser kann hieraus dann eine gebrauchsfertige Creme hergestellt werden. Dieses Lederputzmittel ist also nichts anderes als eine Spezialwachskomposition, wie diese vielfach zur vereinfachten Herstellung von Schuhcreme angeboten wird, ebenso wie die pulverförmigen Gemische von gefärbten Wachsorten mit Alkali, welche durch Auskochen mit Wasser in die cremartige oder flüssige Form überführt werden können.

Erwähnt sei noch das *D. R. P.* 244089, nach welchem eine terpentin- und alkalifreie Ledercreme hergestellt wird, indem Carnaubawachs mit fettem Bergertran ohne Zusatz von Seifen oder anderen emulgierenden Stoffen durch Erwärmen und Verrühren mit Wasser und Glycerin bis zum Erkalten vereinigt werden. Durch *D. R. P.* 258259 ist das Verfahren zur Herstellung einer Terpentinölcreme geschützt, zu welcher erhebliche Mengen von Euphorbiensaft verarbeitet werden. Das *F. P.* 475957 schützt das Herstellungsverfahren für eine nicht entflammare und unverbrennliche Wachswichse.

Von den in den verschiedenen Fachzeitschriften zerstreuten Veröffentlichungen über Schuhcreme und Schuhwichse sei auf die nachstehenden Arbeiten aufmerksam gemacht:

Ch. Rev. Fett- & Harz-I. 1906, Heft 6; *Seifens.* 1906, Heft 7 und 24; *Farben Ztg.* 1911, Heft 27; *Seifens.* 1911, 486, 880, 1309; Farbe und Lack 1912, 310, 334; *Seifens.* 1912, 392, 551, 617 und Heft 43, 44, 45, 46, 49; *J. Ch. I.* 1913, Heft 9; *Seifens.* 1913, Heft 14, 15, 16, 17, 25, 30, 31; Chem. techn. Ind. 1916, Heft 4; *Seifens.* 1916, Heft 2, 15, 16, 17, 18; Chem. techn. Ind. 1917, Heft 2; *Seifens.* 1917, Heft 3 und 4; 1918, 156, 541; *Kunstst.* 1919, 73.

Wirtschaftliches. Als Ausschnitt aus der Kalkulationsberechnung sei noch angeführt, daß 1914 der Rohgestehungspreis für eine erstklassige, mit reinem Terpinöl hergestellte wasserfreie Schuhcreme im Durchschnitt 82 M. für 100 kg war. Unter Einrechnung von Schmelzkosten, Materialverlust, Fülllohn, Verpackungskosten und allgemeinen Geschäftskosten stellten sich 1000 Dosen der gangbarsten Größe (54 g Inhalt, Verkaufspreis 20 Pf.) je nach der Produktion auf 80–88 M. Bei einem durchschnittlichen Grossistenverkaufspreis von 100 M. für 1000 Dosen blieb demnach noch ein guter Reinverdienst. Frühjahr 1920 dagegen wurden im Handel für die 45 g-Dose (gangbarste Größe) einer nur mit Terpinölersatzmitteln hergestellten Ölwancreme M. 3,50–4,00 gefordert, nachdem die leere Eisenblechdose schon nicht mehr unter 1 M. zu haben war und die Rohwaren das 10–20fache ihres Friedenspreises kosteten.

Ein annäherndes Bild über die Bedeutung des Handels mit Schuhwichse und Schuhcreme bieten die Exportziffern. Die Ausfuhr von Schuhcreme betrug im Jahre 1913 28252 dz im Wert von 3773000 M., im Jahre 1914 30655 dz im Wert von 4141000 M., die Einfuhr dagegen 1569 dz im Wert von 148000 M. bzw. 1290 dz im Wert von 122000 M. Aus diesen Zahlen ergeben sich eine starke Zunahme der Ausfuhr und Abnahme der Einfuhr. Die letztere wurde hauptsächlich aus Österreich-Ungarn, der Schweiz, Großbritannien und den Vereinigten Staaten von Amerika bestritten, während sich die Ausfuhr auf alle Länder, hauptsächlich aber auf Rußland, Italien, Belgien und die

Niederlande erstreckte. Nach dem Krieg setzte diese bei dem Mangel an Rohwaren und Emballagen natürlich nur sehr langsam und lediglich nur auf Grund von Valutagewinnen ein.

Literatur: ANDÉS, Moderne Schuhcremes und Lederputzmittel. 1. Aufl., Wien 1911. — LÜDECKE, Schuhcremes und Bohnermassen. 2. Aufl., Augsburg. 1913. *Kunstst.* 1919, 73. Lüdecke.

Schutzmasken (Respiratoren, Atemschützer) sind Geräte, die in erster Reihe zum Schutz der Atemorgane dienen. Bei geeigneter Ausbildung bieten sie jedoch auch dem Gesicht, den Augen oder dem ganzen Kopf Schutz. Die Art der schädigenden Einflüsse, die abzuwehren sind, ist äußerst mannigfach: Staub, Rauch, giftige und reizende Gase, mechanische (Splitter-) und ätzende (Spritzer-) Wirkungen, Funken (Schweißereien) sowie biologische Schädigungen durch Bakterien oder Blütenstaub (Heufieber). Auch bei intensiver Strahlung, z. B. von ultraviolettem Licht, werden bisweilen, der Hautwirkung wegen, Masken statt Schutzbrillen verwendet. In allen Fällen werden die schädigenden Wirkungen durch mechanische oder chemische Mittel zurückgehalten; staub- oder gashaltige Luft wird „filtriert“. Hingegen sind bei Luftmangel stets Sauerstoff- und Frischluftgeräte (vgl. Bd. X, 26) anzuwenden. Eine

Aufzählung der industriellen und gewerblichen Betriebe, in denen Atemschützer und Schutzmasken Verwendung finden, würde zu weit führen, da gesundheitsschädliche Gase, vor allem aber Staub und Rauch, in den verschiedensten Gewerbezweigen auftreten. Gesetzlich vorgeschrieben ist das Tragen von Respiratoren für Arbeiter, die mit Alkalichromaten, Thomasmehl, Bleifarben und anderen Bleiverbindungen zu tun haben.

Die Ausführungsformen der Schutzmasken sind in Anbetracht der vielen Anwendungsmöglichkeiten ungemein zahlreich und mannigfach. Da fast immer ein Schutz der Atemorgane angestrebt wird,

Abb. 32. Schlauch-Mundstück-Gerät der INDUSTRIEMASKEN-VERTRIEBSGESELLSCHAFT M. B. H., Berlin.

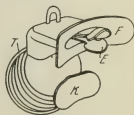
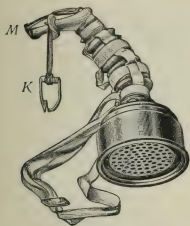


Abb. 33. Z-Mundstück des DRÄGERWERK, Lübeck. *E* Beißmundstück mit Flansch *F*; *K* Kinnstütze; *T* Schraubgewinde für den Ateemeinsatz.

müssen diese vor der unmittelbaren Einwirkung der Atmosphäre geschützt werden. Die äußere Luft tritt durch ein Filter ein; die Atmungsorgane werden längs einer Dichtungslinie des Gerätes von der äußeren Luft getrennt.

Im folgenden sollen die verschiedenen Gerätetypen nach dem Verlauf dieser Grenzlinie gruppiert werden. Bei Geräten mit reiner Mundatmung kann die Dichtung im äußersten Falle in oder um den Mund gelegt werden. Wird die Dichtung immer weiter vom Mund wegverlegt, so werden nacheinander Nase, Augen und schließlich der ganze Kopf in den Schutz der Maske mit einbezogen. Im letzten Fall wird die Dichtungslinie längs des Halses oder sogar am Rumpf verlaufen. Die Filterteile der Masken und ihre Wirkung werden erst weiter unten im Zusammenhang behandelt werden.

a) Reine Mundatmung. Obwohl nicht streng zu den „Masken“ gehörig, sollen diese Geräte der Vollständigkeit und ihrer praktischen Bedeutung wegen hier angeführt werden.

Das Schlauch-Mundstück-Gerät (A. M. E.-Gerät) der INDUSTRIEMASKEN-VERTRIEBSGESELLSCHAFT M. B. H., Berlin O (Abb. 32) besteht aus Mundstück *M*, biegsamem Faltschlauch und auswechselbarem Ateemeinsatz (s. S. 112 und 117), wie er für die deutsche Heeresmaske verwendet wurde. Die Nase wird durch einen Nasenklemmer *K* geschlossen. Der Vorteil der Anordnung liegt in ihrem dichten Schluß an den Lippen; Verpassung ist nicht notwendig. Natürlich ist der Benutzer am Sprechen verhindert. Das Gerät wird auch mit auswechselbarem Mundstück (Abb. 33, Z-Mundstück,

DRÄGERWERK, Lübeck) geliefert, was aus hygienischen Gründen von Vorteil ist. Die Kinnauflage dieses Mundstücks erleichtert das Festhalten. Die Augen bleiben ungeschützt und müssen erforderlichenfalls noch durch eine Brille abgedeckt werden.

b) Reine Nasenatmung. Über einen originellen Respirator mit 2 Rohransätzen zur Einführung in die Nasenlöcher vgl. K. B. LEHMANN, Kurzes Lehrbuch der Arbeits- und Gewerbehygiene, S. 122–123, Leipzig 1919.

c) Die Dichtungslinie verläuft über dem Kinn und um Mund und Nase. Die Anzahl der hierher gehörigen Formen ist besonders groß. Es gehören dazu die meisten einfachen, mehr oder weniger behelfsmäßigen Mittel, wie Mundschwämme u. dgl., weiterhin aber auch viele etwas kompliziertere, im allgemeinen starr ausgebildete Geräte. Die gewählte Dichtungslinie ist nicht besonders günstig. Der Abschluß im Nasenwinkel bietet große Schwierigkeiten, die meist ungenügend überwunden sind. Der untere Teil dieser Schützer legt sich gegen die Kinnfurche. Dieser Abschluß lockert sich leicht, namentlich beim Sprechen.



Abb. 34.
Respirator aus
Schwammfilz
von J. G. EISEL,
Frankfurt a. M.



Abb. 35.
Respirator aus
Drahtgewebe mit
Watteeinlage.



Abb. 36. Atmungs-
maske
mit auswechselbarem
Luftfilter der HANSEATI-
SCHEN APPARATEBAU-
GESELLSCHAFT,
Kiel-Ravensberg.

Abb. 34 zeigt ein einfaches Schwammfilter dieser Klasse. Die Atmung erfolgt vorwiegend durch den Mund; auch wenn die Nase nicht absichtlich zugeklemmt wird, ist der Luftweg zu ihr oft abgesperrt. Da das Filter den Lippen unmittelbar anliegt, ist man in der Auswahl der Tränkflüssigkeiten sehr beschränkt.

Abb. 35 zeigt ein anderes, sehr verbreitetes Modell dieser Art, bei dem das Filter zwischen 2 leichten Drahtgittern festgehalten wird.

Soll die Nasenatmung unbehindert sein, so muß das Filter ein wenig Abstand von Mund und Nase haben, der Schützer also etwas nach vorn gewölbt sein. Als Beispiel dieser sehr umfangreichen Gruppe von Geräten sei die Mundmaske der HANSEATISCHEN APPARATEBAU-GESELLSCHAFT VORM. L. V. BREMEN & CO. M. B. H., Kiel-Ravensberg, erwähnt, die sich durch eine gute Anordnung der Haltebänder auszeichnet (Abb. 36). Der Körperteil des Schützers ist aus Zinkblech gefertigt; die Abdichtung am Gesicht vermittelt ein gepolsterter Endwulst. Das auswechselbare Luftfilter wird zwischen zwei Sieben aus Messing gehalten.

d) Die Dichtungslinie verläuft unter dem Kinn und um Mund und Nase. Diese Anordnung ist günstiger als die vorige, da sie etwas mehr über das Gesicht greift und sich an weichere Partien (unter dem Kinn) anschmiegt. Die Maske umfaßt den vorderen Teil des Unterkiefers; dadurch ist wenigstens bei den nicht starren Modellen ein leidliches Sprechen ohne Schaden für die Abdichtung ermöglicht.

Als neuester und auf Grund aller bisherigen Erfahrungen durchgebildeter Vertreter dieser Klasse sei der Lix-Schützer (Abb. 37) der CHEMISCHEN WERKE VORM. AUERGESELLSCHAFT M. B. H., Berlin, genannt. Der Körperteil des Schützers aus weichem Gummistoff ist ähnlich dem der deutschen Heeresmaske (s. u.) auf einen konischen Dichtstreifen („Dichtungsrahmen“) aufgesetzt. Der Zug der Haltebänder drückt den Rahmen an das stets mehr oder minder konisch geformte Gesicht dicht heran. In den Nasenwinkeln, in denen die großen individuellen Verschiedenheiten besondere Schwierigkeiten bereiten, wird die Dichtung durch eine aufgesetzte Spezialfeder unterstützt. Das Gerät wird in verschiedenen Größennummern gefertigt, um eine einwandfreie Verpassung in allen Fällen zu ermöglichen. Der Atemschützer Lix ist sehr leicht gebaut; das Gesamtgewicht beträgt nur etwa 50 g. Der Schützer kann daher viele Stunden lang ununterbrochen getragen werden. Er ist mit Spezial-Ausatmungsventil und Einatmungsventil (s. S. 120) versehen. Über die Filtereinlagen s. S. 115.



Abb. 37. Lix-Schützer
Modell 242 b der CHEMISCHEN
WERKE VORM. AUERGESELL-
SCHAFT M. B. H., Berlin.

e) Die Dichtungslinie verläuft über Stirn, Wangen und über dem Kinn. Hier sind die Augen und große Teile des Gesichtes geschützt. Im Körperteil der Maske sind daher außer für das Atemfilter noch Aussparungen für die Augengläser vorgesehen. Als Beispiel



Abb. 38. Gesichts-
maske der HANSEATISCHEN
APPARATEBAU-
GESELLSCHAFT, Kiel-
Ravensberg.



Abb. 39. Ledermaske
mit Atemsatz (Typ der
deutschen Heeresmaske).



Abb. 40.
Dichtungsrahmen der
Ledermaske Abb. 39.

sei die Gesichtsmaske (Abb. 38) der HANSEATISCHEN APPARATEBAU-GESELLSCHAFT erwähnt. Die Maske schließt durch ein bei jeder Benutzung aufzublasendes, mit Absperrhahn versehenes Luftkissen das ganze Gesicht vollkommen hermetisch ab. Der Beschlag der Augengläser kann während des Gebrauchs durch 2 Wischer abgeputzt werden.

f) Die Dichtungslinie verläuft über Stirn, Wangen und unter dem Kinn. Der wichtigste und technisch am besten durchgebildete Typ dieser Klasse ist die deutsche Heeresmaske (ausgebildet unter Leitung von F. HABER), die neuerdings von der INDUSTRIEMASKEN-VERTRIEBSGESELLSCHAFT den Zwecken des Arbeiterschutzes angepaßt worden ist. Das Gerät (Abb. 39) ist ähnlich dem Lix-Schützer (s. o.) auf einem konischen Dichtrahmen (Abb. 40) aufgebaut. Der Körperteil besteht aus

gasdichtem, imprägniertem Leder, die Augengläser aus Cellon sind unverbrennlich und wenig zerbrechlich; Splitterwirkungen sind ausgeschlossen. Das Beschlagen der



Abb. 41. Augenglasfassung in Leder eingestanzt mit Klarscheibe.

Gläser wird durch Einlegen dünner Folien aus Cellon oder Celluloid vermindert, die auf der Innenseite der Maske mit einer Gelatineschicht überzogen sind („Klarscheiben“, s. Abb. 41). Die Luftfilter, meist als Atemeinsätze (Abb. 42) bezeichnet, sind durch Schraubgewinde mit der Mundringplatte der eigentlichen Maske verbunden und leicht auswechselbar. Die Maske kann



Abb. 42. Atemeinsatz, verschlossen.

auch mit Hilfe besonderer Anschlußstücke für Atemschläuche mit einem Sauerstoffgerät (s. Bd. X, 26) kombiniert werden (Abb. 43). Derartige Anordnungen haben sich in Bergwerksbetrieben bewährt und werden den Einrichtungen mit schweren Schutzhelmen vorgezogen.

Die Form der deutschen Heeresmaske ist im Laufe des Krieges von den Heeresverwaltungen der Entente übernommen und mehr oder weniger abgeändert worden. Besonders ähnelt die letzte französische Kriegsmaske, das A. R. S.-Gerät, der deutschen Heeresmaske; während aber letztere keinerlei Ventil hat, findet sich bei dem französischen Gerät eine Ventilanordnung im Mundring eingebaut. Der englische und amerikanische Büchsenatmer weist ebenfalls im großen und ganzen den Schnitt der deutschen Heeresmaske auf.



Abb. 43. Ledermaske mit Dreiwegstück und Doppelschlauch für Sauerstoffatmung
HANSEATISCHE
APPARATEBAU-
GESELLSCHAFT VORM.
L. V. BREMEN & CO.,
Kiel-Ravensburg.



Abb. 44. Büchsenatmer.
LA FRANCE-YABLICK-Maske
(Typ der amerikanischen
Heeresmaske). PULMO-SAN
SAFETY EQUIPMENT CO.,
Brooklyn, N. Y.



Abb. 45. TISSOT-
Schutzmaske (franzö-
sisches Heeres-
gerät für Spezial-
truppen). MAURICE
FERNEZ, Alfortville
(Seine).

Dagegen ist an Stelle des Atemeinsatzes eine 2—3mal so große Filterbüchse getreten die vor der Brust getragen wird und mit der Maske durch einen biegsamen Faltschlauch verbunden ist. Die Größe des Totraums der Büchse macht die Anbringung von Ventilen unumgänglich notwendig. Das Ausatemungsventil (Lippenventil, s. S. 119) befindet sich am oberen Anschlußstutzen des Atemschlauches vor dem Kinn. Das Einatemungsventil liegt am Boden der Büchse (vgl. Abb. 52). Auch diese Masken werden heute für industrielle Zwecke verwendet (Abb. 44).

Ein Absorptionsgerät mit ungewöhnlich großer Filterbüchse ist der französische TISSOT-Apparat (Abb. 45). Der ziemlich große Kasten, der zur Unterbringung der

chemischen Absorptionsmittel dient, wird auf dem Rücken getragen. Das Gerät steht an Umfang und Gewicht schon den Sauerstoffgeräten nahe. Im Felde wurde es daher im wesentlichen nur von der Gastruppe angewandt, wird aber heute ebenfalls für industrielle Zwecke angeboten.

g) Die Dichtungslinie verläuft unter dem Kinn, hinter den Ohren und über den Hinterkopf. Den größten Teil des Kopfes bedeckt eine der russischen Heeresmasken (Abb. 46). Sie ist völlig aus Gummi gefertigt. Die Dichtung verläuft nicht längs einer Linie oder eines schmalen Streifens, sondern ist mehr flächen-

förmig verteilt und im wesentlichen durch die Elastizität des Gummis bedingt. Da sich die Maske fast überall dicht an Gesicht und Kopf anlegt, hat der Träger schwer unter Hitze zu leiden.

h) Der Kopf ist vollkommen eingeschlossen. Hauben (Cagoulen), die über den Kopf gezogen werden, sind zweckmäßig am Hals durch Überziehen des Rockkragens abzudichten (Abb. 47). Der



Abb. 46.
Russische Gummimaske.

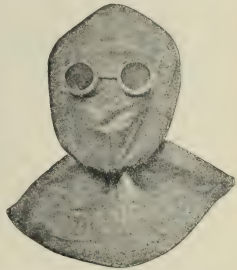


Abb. 47. Kopfschutz für
Sandstrahlgebläsearbeiter von
C. WENDSCHUCH, Dresden A.

Abschluß ist leicht und gut zu erzielen, doch erfordert das Anlegen des Gerätes im Gegensatz zu den Gesichtsmasken verhältnismäßig viel Zeit. Wird die Haube aus hinreichend luftdurchlässigem Stoff gefertigt, so kann sie in ihrer ganzen Oberfläche

als Filter dienen; der mechanische Widerstand, den man beim Ein- und Ausatmen zu überwinden hat, wird dann dank der Größe des Filterquerschnitts auf ein Minimum beschränkt. Man sollte indessen dieses Prinzip, wenn überhaupt, nur für die Abwehr staubförmiger Schädigungen anwenden. Sucht man Gase abzufangen, so ist die Imprägnierung des Stoffes mit feuchten Reagenzien nicht zu umgehen. Die Hauben werden dann sehr lästig. Engländer und Franzosen waren im Beginn des Gaskampfes mit solchen Cagoulen ausgerüstet, gingen aber bald zu Gesichtsmasken über.

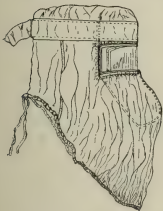


Abb. 48. Batistmaske
nach E. KOBRAK für
medizinische Zwecke.



Abb. 49.
Nothaube mit Luft-
sack, Gebrauchsdauer 15 Minuten.
SAFETY FIRST
SUPPLY COMPANY,
Pittsburg.

Von medizinischem Interesse ist die Batistmaske von E. KOBRAK (*Z. Hyg.* 68, 157 [1911]) (Abb. 48), die zum Schutze des Arztes bei der Behandlung infektiös erkrankter Personen dienen soll. Die Haube wird in Stirnhöhe durch einen Gurt befestigt; von diesem hängt der filtrierende Batist in Falten, also in sehr loser Oberfläche herab. Von Mund und Nase wird der Stoff durch einen Metallbügel ferngehalten.

In Amerika werden auch Hauben aus gasdichtem Stoff mit einem ziemlich umfangreichen Luftsack verwendet, die den Benutzer für einige Minuten von der Außenatmosphäre unabhängig machen (Abb. 49). Wegen der Anreicherung des Kohlendioxyds erscheint dieses Prinzip bedenklich.

i) Masken ohne Abschluß. Hierher gehören zahlreiche Geräte für Schweißer, Schmelzer u. s. w., die im Grunde als vergrößerte Schutzbrillen gegen Brand-, Strahlen- und Ätzwirkungen aufzufassen sind. Als Beispiel sei die hochklappbare Schutzmaske nach Dr. PLESSNER und SPECHT (Abb. 50) abgebildet. Die Mannigfaltigkeit der möglichen Formen ist natürlich auch hier ungeheuer groß. Vgl. auch HARTMANN und VILLARET, Die Arbeiterschutzbrillen, ihre Arten, Konstruktion und ihre Verwendung. Berlin 1900, Carl Heymann.



Abb. 50. Hochklappbare Schutzmaske nach SPECHT-Dr. PLESSNER von J. SEIPP, Frankfurt a. M.

Atemfilter. Bei der Auswahl der Filter ist darauf Rücksicht zu nehmen, ob staub- und tröpfchen- (nebel-) förmige Teilchen oder Gase absorbiert werden sollen.

Staubfilter. Am besten bewähren sich Watteeinlagen oder Textilmaterialien. Grundsätzlich müssen bei sehr feinem Staub möglichst dichte und rauhfasrige Materialien angewandt werden, in denen die Luft zu einem vielfachen Richtungswechsel gezwungen ist. Dagegen besteht bei grobem, in großen Mengen auftretendem Staub die Gefahr, daß die Filter sich an ihrer

Oberfläche dichtsetzen und die Atmung in unzulässigem Maße erschweren. In solchen Fällen sind gröbere Gewebe besser am Platze. Es ist immer von Vorteil, wenn das Filtertuch in möglichst großer Oberfläche und in lockeren Falten, also nicht straff gespannt, angeordnet wird, wie dies z. B. bei der KOBRASCHEN Maske (s. S. 113) verwirklicht ist. Materialien mit verhältnismäßig groben und ungleichmäßigen Poren, wie z. B. Schwämme, sind trotz guter Leistung gegenüber gasförmigen Giften bei Staub- und Rauchgefahr wenig brauchbar, was im allgemeinen nicht genügend bekannt ist. v. ESMARCH (*Hyg. R.* 1905, 1129) hat schon vor 1½ Jahrzehnten festgestellt, daß Bakteriensuspensionen durch einfachste Mittel, wie z. B. ein zusammengeknäultes Taschentuch, vor allem aber durch Watte, viel besser abgefangen werden als durch Schwämme. Bei genauer Prüfung sieht man, daß es erstaunlich schwer ist, ein wirklich einwandfreies, leicht durchatembares Staubfiltermaterial zu finden. Namentlich sind es die Nebelteilchen vom Teilchenradius 10^{-4} bis 10^{-5} cm, die der Absorption leicht entgehen. Man hat daher sogar das Prinzip der elektrischen Staubabscheidung, das COTTRELL-Verfahren (Bd. II, 644), für Atemfilter nutzbar zu machen gesucht. Über diese interessanten Versuche, die allerdings noch keine praktische Verwertung gefunden haben, s. LAMB, WENDT und WILSON, *Trans. Amer. Electr. Soc.* 35, 357 [1911].

SCHABLOWSKI (*Z. Hyg.* 68, 169 [1911]) gibt folgende Übersicht für die Leistung einiger Filtermaterialien, die unter vergleichbaren Bedingungen geprüft wurden.

Filtermaterialia	Staubmenge, die vom Filter nicht zurückgehalten ist
Levantiner Schwamm, trocken	95 %
„ „ mäßig stark angefeuchtet	54 %
BRUNSCHE Verbandwatte in einer Lage	22 %
Taschentuch in doppelter Lage aus mittelfeinem Leinen	21 %
Dasselbe Taschentuch zusammengeballt	19 %
Feiner Batist, Fadendicke 0,12 mm, Fadendistanz 0,12 mm, in einer Lage straff gespannt	64 %
Derselbe Stoff in lockeren Falten	21 %
MOELLER-Tuch in einer Lage straff gespannt	29 %
„ „ in lockeren Falten	11 %

Leider wird der Auswahl der Filter nur selten Aufmerksamkeit zugewandt. Meist bedienen sich die Arbeiter irgendwelcher behelfsmäßig hergestellter Filter.

Ein ohne Sorgfalt in die Filterbüchse eingelegter Bausch von Putzwolle kann wenig nützen. Bei ungleichmäßiger Schichtung werden die dichten Stellen wenig Luft durchlassen und die lockeren dafür umso stärker beansprucht. Hier setzen sich dann große Mengen des Staubes ab und können gelegentlich bei forcierter Atmung sogar in verhältnismäßig dicken Klumpen losgerissen und eingeatmet werden. Man sollte grundsätzlich nur sachgemäß und fabrikatorisch hergestellte Filter anwenden. Das Filter ist seinem speziellen Verwendungszweck möglichst gut anzupassen und dabei auch der Psychologie des Arbeiters Rechnung zu tragen. Es hat keinen Zweck, bei grobem und ungiftigem Staub allzu feine und die Atmung erschwerende Filter anzuwenden; die Folge ist dann meist, daß der Arbeiter den Respirator überhaupt nicht mehr trägt. Es ist dann besser, sich mit einem 80- oder 90% igen Schutz zu begnügen, als Undurchführbares anzustreben. Liegen schwere Gifte vor, so wird der Arbeiter geneigter sein, eine merkliche Erschwerung der Atmung zu ertragen. Die CHEMISCHEN WERKE VORMALS AUERGESELLSCHAFT liefern daher für ihre Lix-Schützer (s. S. 111) ein dichteres, sehr gleichmäßiges Wattefilter für feinen und giftigen Staub und ein die Atmung überhaupt nicht hemmendes Stoffbeutelfilter für gröberen oder ungiftigen Staub. Ersteres hat sich beispielsweise in Goldleistenfabriken und in Gelbgießereien (Gießfieber), letzteres in den Gußputzereien bewährt.

Gasfilter. Auffallenderweise können die Filter verhältnismäßig grobporig sein, wenn es sich um die Wegnahme gasförmiger Beimischungen der Luft handelt. Obwohl die Größe der Gasmoleküle mehrere Größenordnungen hinter der der feinsten Nebelteile zurückbleibt, sind zur quantitativen Abfangung der letzteren viel feinere Filter erforderlich. Vermutlich kommen die Nebelteilchen infolge ihrer geringen Eigenbewegung nur schwer mit den Filterwänden in Berührung, während die hohe Geschwindigkeit der Gasmoleküle günstigere Bedingungen dafür schafft.

Kanäle von etwa 1 mm lichter Weite sind für Gasfilter nicht bedenklich, wenn die Luftwege nur genügend verzweigt und zahlreich sind. So kommt man beispielsweise mit feinporigen Schwämmen, denen passende Reagenslösungen einverleibt sind, in vielen Fällen recht gut aus. Zweckmäßiger ist es, harte, poröse Materialien passender Korngröße (etwa 1–3 mm) zu tränken und in möglichst dichter Lagerung in die Filterbüchsen zu füllen (*D. R. P.* 330470 der *GES. F. VERWERTUNG CHEMISCHER PRODUKTE M. B. H.*, Berlin). Korngröße, Querschnitt und Schichtdicke der Filter müssen aufeinander so abgestimmt sein, daß die Atmung nicht allzu sehr erschwert wird (s. S. 121) und die Leistung des Filters ausreicht, d. h. die Konzentration des Giftgases im Filtrat mindestens unter die Grenze der Toxizität und möglichst auch unter die Grenze der Wahrnehmbarkeit herabgedrückt wird.

Die Wahl der Filtermaterialien und der Tränklösungen hängt von der Natur des abzufangenden Gases ab. Die Chemie der Respirationsfilter war bis zum Ausbruch des Weltkriegs noch sehr kümmerlich entwickelt. Erst die Bedürfnisse des Gaskampfes haben einen rascheren Fortschritt herbeigeführt. Die Erfahrungen, die gesammelt wurden, erstrecken sich nach 3 Richtungen:

a) Ermittlung körniger Trägermaterialien von großer Oberfläche und großem Saugvermögen für flüssige Reagenzien. Beim deutschen Heer wurden rheinischer Schwemmstein sowie eine Reihe künstlicher Kieselguhrpräparate (Diatomit, Kalorit u. s. w.) verwendet. Mitunter ist auch Absorptionskohle (s. unter c) als Träger kleiner Mengen von Reagenzien, z. B. Pottasche, benutzt worden.

b) Ermittlung spezifischer Absorptionsreaktionen für gasförmige Gifte. Nur Reaktionen von höchster Geschwindigkeit kommen in Betracht. Da das Gas in

Bruchteilen einer Sekunde durch die Filterbüchse streich und oft sehr verdünnt ist, erwiesen sich die meisten vom Reagensglas her bekannten Reaktionen als zu träge. Die Wegnahme der letzten Spuren bereitete besondere Schwierigkeiten. In vielen Fällen bleibt keine sehr große Auswahl geeigneter Reaktionen mehr übrig. So hat man beispielsweise bei allen Armeen das Hexamethylenetetramin für die Phosgenabsorption angewandt. Die Reagenzien dürfen weder die Behältermaterialien noch ihren körnigen Träger angreifen.

Die Anwendung ätzender Alkalien ist, sofern auf Haltbarkeit der Filter Wert gelegt wird, bei ventillosen Geräten ausgeschlossen, da Alkali- und Erdalkalihydroxyde durch das Kohlendioxyd der Atmosphäre und der Ausatemungsluft in Carbonate übergeführt werden; erstere wirken überdies auf kiesel säurehaltige Materialien aufschließend, so daß die Filtermassen weich und schmierig werden. Für die Absorption des Chlors und der starken und mittelstarken gasförmigen Säuren hat sich die Imprägnierung mit starker Pottaschelösung bewährt.

Schwache Säuren, z. B. Blausäure, erfordern besondere Absorptionsmittel; beim französischen Heere (R. CORNUBERT, *Rev. g. Ch. p. et appl.* **31**, 45 [1920]) wurde anfangs basisches Nickelacetat (Vorschlag von PLATEFOL), später basisches Nickelcarbonat (LEBEAU) gegen Blausäure angewandt. Deutscherseits kamen feinverteiltes Quecksilberoxyd (auf Diatomitkorn aufgestäubt), später Zinksalze zur Anwendung. Auch die sauren Eigenschaften des Phosgens sind so gering, daß schwach basische (carbonatalkalische) Mittel zur restlosen Fortnahme nicht genügen. Bei hohen Konzentrationen des Phosgens wirkt zwar die auftretende Reaktionswärme begünstigend, doch kann man hierauf bei der praktischen Anwendung der Filter nicht rechnen. Beim französischen Heere wurde zur Phosgenabsorption anfänglich sulfanilsaures Natrium (KLING) angewandt, dem aber sehr bald das deutsche, einige Zeit zuvor von WILLSTÄTTER gefundene Phosgenmittel, das Hexamethylenetetramin, beigegeben wurde.

Die französische Armee hat sich fast bis in die letzte Zeit des Krieges hinein nur solcher Maskentypen bedient, bei denen sämtliche Absorptionsmittel dem aus Mulllagen bestehenden Maskenkörper in flüssiger oder gelöster Form einverleibt werden mußten, da für die Anwendung körniger Filtermaterialien keine Möglichkeit vorgesehen war. Die französischen Chemiker sahen sich daher vor die Aufgabe gestellt, auch für die Aufnahme der organischen, halogenhaltigen Reizstoffe, deren Bindung bei den deutschen, russischen und englischen Masken durch adsorptive, oberflächenaktive Mittel angestrebt wurde, gelöste Reagenzien ausfindig zu machen. Nach einem Vorschlag von LEBEAU wurden einige der Mullagen der Masken mit einer Emulsion von Ricinusöl und ricinusölsaurem Natrium imprägniert.

Alkalische Giftgase haben im Gaskrieg keine Anwendung gefunden; ein Bedürfnis nach besonderen Absorptionsmitteln für sie bestand daher nicht. Pyridin und in beschränktem Maße auch Anilin, Ammoniak u. s. w. werden, wie viele andere Stoffe (s. unter c), durch Absorptionskohle aufgenommen. Die Anwendung saurer Filter, wie man sie in den meisten Katalogen der Respiratorenverkäufer empfohlen findet, bietet mancherlei Nachteile (Angriff der Wände und Siebe des Behälters). Spezialreagenzien neutraler Natur sind vorzuziehen. Über Bindung von Ammoniak durch Metallsalzlösungen, z. B. Kupfersulfat, s. G. ST. J. PERROT, M. YABLICK, A. C. FIELDNER, *J. Engin. Chem.* **11**, 1013 [1919]. Auch der Spezialeinsatz K für Ammoniak der INDUSTRIEMASKEN-VERTRIEBSGESELLSCHAFT enthält nur neutrale Metallsalze.

Die Ausfindigmachung spezifischer Absorptionsreagenzien wird umso schwieriger, je reaktionsträger der abzufangende Stoff bei gewöhnlicher Temperatur ist. So scheinen geeignete Bindungsreaktionen für Kohlenoxyd überhaupt nicht zu

existieren. Dagegen ist es, amerikanischen Mitteilungen zufolge, gelungen, Oxyd- und Superoxydgemische des Mangans, Kobalts, Kupfers und Silbers ausfindig zu machen, die die Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd in genügendem Maße katalysieren (Hopcalitmasse). Auch Gemische von Silberpermanganat, Calciumoxyd und Calciumchlorid erwiesen sich als geeignet (A. B. LAMB, W. C. BRAY, J. C. W. FRAZER, *J. Engin. Chem.* **12**, 213 [1920]; s. auch H. PICK, *Ges. Ing.* **1921**, Heft 29).

c) Ermittlung unspezifischer, adsorptiv wirkender Mittel. Stoffe, die keinen sauren oder alkalischen Charakter haben oder wenig reaktionsfähig sind, werden — namentlich wenn ihr Siedepunkt nicht zu niedrig liegt — durch Oberflächenadsorption gebunden. Hierfür eignen sich manche Entfärbungskohlen (aktive Kohlen s. Bd. VII, 87). Entfärbungskraft und Eignung für Gasfilter gehen nicht immer parallel. Für die Zwecke des Gasschutzes kommt es vor allem auf Kohlen an, die sich durch hohe Adsorptionsgeschwindigkeit gegenüber Gasen auszeichnen; auch darf das Adsorptionsvermögen durch Gegenwart von Luft und Wasserdampf nicht allzusehr gemindert werden. Vielfach folgt auf die primäre Adsorption im Innern des Kohlekorns noch ein sekundärer Prozeß; so erleidet z. B. Phosgen, das zunächst adsorbiert wird, durch anwesenden Wasserdampf hydrolytische Zersetzung. Dagegen kann man reaktionsträge Stoffe, wie z. B. Chlorpikrin, nachträglich durch einen Luftstrom wieder austreiben.

Pulverförmige Kohlen, wie sie meist zur Entfärbung benutzt werden, kommen nicht in Betracht; nur körnige Materialien nicht zu geringer Härte sind geeignet. Zur Füllung der Atemeinsätze des deutschen Heeres diente eine nach einem Spezialverfahren (D. R. P. 290 656 des *Öst. Verein*, s. auch Bd. VII, 89) hergestellte Holzkohle. Die amerikanische Armee benutzte Kohle aus Cocosnußschalen und Kirschkernen, die englische Armee Knochenkohle, später auch Kohle, die aus Birkenholz durch Verkoken gewonnen war. Die Überlegenheit der deutschen Kohle als Filtermaterial ist auch von Autoren der ehemals feindlichen Länder anerkannt worden (vgl. z. B. H. H. LOWRY und G. A. HULETT, *Am. Soc.* **42**, 1393 [1920]). Diese Überlegenheit kommt aber nur dann zum Ausdruck, wenn man die Kohle im Strömungsverfahren, also dynamisch, auf ihren Filtereffekt, z. B. gegenüber Chlorpikrin, prüft. Die Verhältnisse kehren sich zugunsten der englischen und amerikanischen Kohle um, wenn man die maximale Gasaufnahme im Gleichgewicht statisch ermittelt. Man ersieht daraus, daß die Auswahl der deutschen Kohle nach ganz speziellen, dem Verwendungszweck für Atemfilter angepaßten Gesichtspunkten und Methoden erfolgt ist.

Die körnigen Filtermaterialien sollen in der Filterbüchse in möglichst gleichmäßiger Schicht und Pressung lagern, damit nicht einzelne Stellen beim Luftdurchgang bevorzugt werden. Abb. 51 zeigt einen schematischen Querschnitt durch den sog. Dreischichteneinsatz des deutschen Heeres.

Unter dem Siebdeckelverschluß *k* befindet sich eine verhältnismäßig grobkörnige Schicht *h* („Außenschicht“) von Bimskies oder Diatomit, getränkt mit 40%iger Pottaschelösung. Von der Mittelschicht *e*, die aus Körnern von aktiver Holzkohle gebildet wird, ist die Außenschicht durch ein feinsmaschiges Sieb getrennt, das durch einen Klemmring *g* in seiner Lage gehalten und gegen die Einsatzwand abgedichtet wird. Die „Mundschicht“ *b*, die auf dem Bodensieb *a* ruht und wiederum durch ein Feinsieb mit Sprengung gegen die Mittelschicht abgegrenzt ist, besteht aus etwas feinerem Diatomit oder Bimskorn der ebenfalls pottaschehaltigen Tränklösung dieser Masse ist eine kleine Menge von Hexamethylentetramin zur Abfangung der letzten Reste des Phosgens zugesetzt.

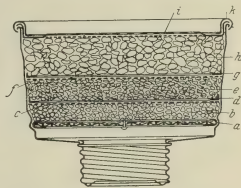


Abb. 51.
Schnitt durch den deutschen Atemeinsatz (Dreischichteneinsatz). Ausgebildet vom Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Die Anordnung des gegen Ende des Krieges angewandten „Zweischichten-einsatzes“ war etwas einfacher. Auch die Füllung des sog. kleinen englischen Büchsenatmers (Abb. 44 und 52) hat im Laufe der Zeit manche Abänderungen erfahren. Da der Büchsenatmer mit Ventilen ausgestattet ist, war die Anwendung ätzender Alkalien und Erdalkalien möglich. So enthielten die ältesten Büchsen folgende 3 Schichten: Außenschicht: 200 g schwach alkalisierte Knochenkohle; Mittelschicht: 140 g Natronkalk mit Permanganat; Mundschicht: 135 g schwach alkalisierte Knochenkohle. Später bestanden alle 3 Schichten aus einem körnigen Gemisch von Holzkohle (12% des Gesamtgewichts) und Natronkalk, der mit Permanganatlösung getränkt war.

Als Beispiel einer Maske, bei der lediglich flüssige Reagenzien Anwendung fanden, sei die französische M2-Maske erwähnt; sie stellte eine Gesichtsmaske aus zahlreichen getränkten Mullagen dar, die, von einer einfachen Außenhülle abgesehen, in 2 Schichten gruppiert waren. Die Analyse der Schichten ergab beispielsweise folgende Zusammensetzung:

	Hülle	Außenschicht	Mundschicht
Gewicht	10 g	116 g	108 g
Anzahl der Mullagen	1	11	8
Ricinusöl	32,3 %	36,2 %	1,5 %
Glycerin	4,5 %	4,1 %	9,8 %
Seife	12,2 %	8,9 %	—
Soda	—	—	0,5 %
Natriumsulfat	—	—	11,0 %
Sulfanilsaures Natrium	—	0,6 %	6,9 %
Nickeloxyd	—	—	5,5 %
Hexamethylenetetramin	—	0,2 %	8,2 %
Paraffin	1,7 %	—	—
Wasser	2,4 %	6,2 %	12,8 %
Textilstoff	47,1 %	43,0 %	36,8 %

Seit Kriegsende ist die Füllung der deutschen Atemeinsätze durch die INDUSTRIE-MASKEN-VERTRIEBSGESELLSCHAFT den verschiedensten industriellen Bedürfnissen angepaßt worden, so daß man Einsätze für fast alle industriellen Gifte erhalten kann. In ähnlicher Weise ist auch die amerikanische Gasmaske von der MINE SAFETY APPLIANCE CO., Pittsburgh (Pa.) und anderen Firmen für Friedenszwecke ausgestaltet worden.

Aus- und Einatmungsventile. Aufgabe der Ventile ist, die Ausatemungsluft auf einem andern — im allgemeinen möglichst kurzen — Wege ins Freie zu leiten, als ihn die Einatemungsluft nimmt. Die damit angestrebten Vorteile sind: Schonung der Atemfilter vor Schädigungen durch die Ausatemungsluft, Verringerung der Kohlendioxydbelästigung unter der Maske (Verkleinerung des Totraums).

Eine Notwendigkeit zur Anbringung von Ventilen besteht dementsprechend nicht, wenn die Atemfilter unempfindlich gegen Wasserdampf und Kohlendioxyd sind oder sehr oft ausgewechselt werden können, und wenn der Totraum der Maske nur klein ist.

Beispielsweise konnte man bei der deutschen Heeresmaske ohne Ventil auskommen, nicht aber beim englischen Büchsenatmer, weil hier der Innenraum der Filterbüchse nebst Zuleitungsschlauch einen etwa 3mal so großen Raum einnimmt als der Atemeinsatz des deutschen Gerätes.

Ausatmungsventile dienen zur Ausstoßung der Ausatemungsluft aus der Maske ins Freie; sie müssen während der Einatmung absolut dicht schließen, da sie andernfalls zu einer Gefahr werden.

Einatmungsventile sind vor oder hinter den Atemfiltern in den Weg der Einatemungsluft einzuschalten. Sie sollen sich während der Einatmung möglichst leicht öffnen und dann der Luft keinen nennenswerten Widerstand entgegensetzen. Ihre Dichtung bei der Ausatmung braucht nicht vollkommen zu sein; es genügt, wenn

der Widerstand so groß wird, daß die Hauptmenge der Ausatemungsluft das Ausatemungsventil und nur Spuren das Filter passieren. Ausatemungsventile der Masken, die keine Einatemungsventile haben, werden meist zwecklos sein und im Gebrauch nicht ansprechen, falls nicht der Eigenwiderstand des Atemfilters verhältnismäßig groß ist.

Eine praktisch vollständige Ausschaltung des schädlichen Raumes läßt sich durch Ventilsteuerung der Luft nur dann erreichen, wenn zwischen dem Ausatemungsventil und dem Mund (oder der Nase) des Maskenträgers eine unmittelbare Verbindung hergestellt ist (Mundstückatmung, wie z. B. beim englischen Büchsenatmer, Abb. 52).

Die technische Ausgestaltung der Einatemungsventile kann aus den angeführten Gründen sehr einfach, die der Ausatemungsventile dagegen kaum sorgfältig genug sein. Für die Einatmung genügen Plättchen- oder Klappenventile. Eine Zwischenform zwischen diesen beiden Typen stellt das im Boden des englischen Büchsenatmers (Abb. 52) angebrachte Einatemungsventil (*Wo* bzw. *Wg*) dar. Es besteht aus einem zentral befestigten, kreisförmigen Gummiplättchen, das sich bei der Ausatmung ziemlich dicht gegen die Ränder der Eintrittsöffnung legt, bei der Einatmung hingegen sich nach innen biegt und der Luft den Weg freigibt.

Von den üblichen Ausatemungsventilen sind viele völlig wertlos. Plättchen- und Klappenventile schließen meist nur, wenn der Träger der Maske aufrecht steht, Federn, welche die Plättchen in der Ruhelage andrücken, dürfen naturgemäß nur schwach sein und sind daher meist wenig zuverlässig. Vielfach bleiben die Plättchen, sowie sie durch die Atem-

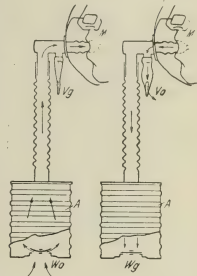


Abb. 52. Englischer Büchsenatmer. *A* Filterbüchse; *M* Mundstück; *Vo* Ausatemungsventil offen; *Vg* Ausatemungsventil geschlossen; *Wo* Einatemungsventil offen; *Wg* Einatemungsventil geschlossen.

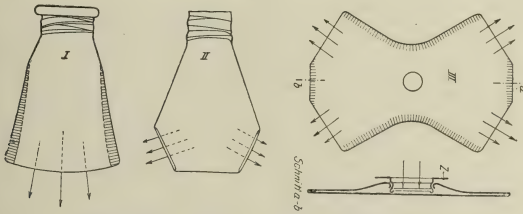


Abb. 53. Ausatemungsventile (Lippenventile) in $\frac{1}{2}$ natürlicher Größe: *I* des TISSOT-Apparats (französisch) mit einfachem Auslaß; *II* des englischen Büchsenatmers mit 2fachem Auslaß; *III* der französischen A. R. S.-Maske mit 4fachem Auslaß.

feuchtigkeit naß geworden sind, in halbgeöffnetem Zustande stehen und machen den Schutz des Gerätes völlig hinfällig. Der gleiche Mißerfolg kann durch Schmutzteilen, die sich am Plättchen oder auf dem Ventilsitz festsetzen, hervorgerufen werden. Erheblich zuverlässiger arbeiten Lippenventile aus Gummi. Bei diesen streicht die Luft (s. die Pfeile Abb. 53) zwischen 2 weichen, elastischen, mit den Rändern zum Teil aufeinandergeklebten Gummiplatten hindurch zu einer lippenartigen Austrittsstelle, die sich beim Nachlassen des inneren Luftdrucks wieder von selbst schließt. Abb. 53 zeigt Beispiele solcher Lippenventile mit 1- bzw. 2- bzw. 4fachem Auslaß.

Die Dichtung erfolgt hier flächenhaft und ist daher sehr sicher. Andererseits besteht die Gefahr des Zusammenklebens bei längerer Nichtbenutzung. Das französische Ventil Abb. 53, *III* bietet doppelte Sicherheit, da das Zuführungsrohr *Z* in der Ruhelage durch die Gummifläche wie bei einem Membranventil abgeschlossen wird. Abb. 54 zeigt ein Ausatemungsventil mit Klappe, das beim TISSOT-Gerät mit dem Ventil Abb. 53, *I* in Serie geschaltet liegt. Der zwischen den beiden Ventilen — das Klappenventil liegt innen — verbleibende Raum erhöht die Sicherheit der Anordnung.

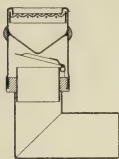


Abb. 54. Klappenventil für Ausatmung des französischen TISSOT-Apparats.

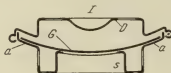


Abb. 55. P-Ventil, *I* geschlossen, *II* während der Ausatmung. CHEMISCHE WERKE VORM. AUERGESELLSCHAFT, Berlin.

Die scharfe, schneidenartige Form des Ventilsitzes beim Ventil Abb. 54 beugt dem Festsetzen von Schmutzteilen vor.

Die Flächendichtung der Lippenventile bedingt leicht einen ziemlich hohen Atemwiderstand. Einen erheblichen Fortschritt in dieser Richtung bedeutet das P-Ventil (Abb. 55) der CHEMISCHEN WERKE VORM. AUERGESELLSCHAFT. Ähnlich den Lippenventilen schließt auch dieses Ventil in allen Lagen, gleichgültig ob der Benutzer steht oder liegt, vollkommen dicht.

Die gewölbte Gummimembran *G*, die zwischen dem Deckel *D* und einer konischen Unterlage *a* eingeklemmt ist, drückt in der Ruhelage gegen den Ventil Sitz *s*; die Feuchtigkeit der Ausatemungsluft bildet eine feine Flüssigkeitslamelle zwischen Membran und Ventil Sitz und bewirkt dadurch absolut sicheren Schluß. Bei der Ausatmung wölbt sich die Membran nach oben und gibt dem Luftstrom den Weg in der Pfeilrichtung frei, um sich beim Nachlassen desselben sofort wieder in die nach unten gewölbte Ruhelage zu begeben.

Prüfung und Beurteilung. Eine zusammenfassende Behandlung aller in Betracht kommenden Gesichtspunkte und Methoden fehlt bisher. Im folgenden sollen nur einige Hinweise gegeben werden.

Ein praktisch begründetes, zusammenfassendes Urteil über die Brauchbarkeit von Schutzmasken wird man nur durch den subjektiven Versuch — Benutzung des Gerätes durch geübte Personen in gas- bzw. staubverseuchten Räumen — gewinnen können. Bei günstigem Ausfall des Versuchs sind dann die 3 Hauptforderungen: mechanische Unversehrtheit der Maske, saubere Wirkung des Filters, dichter Sitz des Gerätes am Gesicht erfüllt. Gleichzeitig kann man sich durch Ausführung körperlicher Arbeiten und Übungen davon überzeugen, ob die Maske den physiologischen Anforderungen entspricht, d. h. ob die Atmung nicht über Gebühr erschwert ist oder infolge zu großen Totraums in unerträglichem Maße vertieft wird. Indessen gibt der subjektive Versuch nur ein Gesamtbild der Maskenleistung. Bei ungünstigem Ausfall bleibt man meist im unklaren, wo der Fehler zu suchen ist; systematische Arbeit läßt sich daher auf diesem Gebiete nur dann leisten, wenn man sich durch objektive Verfahren der Zuverlässigkeit von Maske und Filter vergewissert und den subjektiven Versuch im wesentlichen nur noch zur Beurteilung der Adaptierung der Maske und ihrer Wirkungen auf das subjektive Befinden des Trägers heranzieht.

Die mechanische Zuverlässigkeit der Maske wird in Anlehnung an bekannte Dichtigkeitsprüfungen durch Einblasen von Luft, Rauch od. dgl. festgestellt.

Die objektive Prüfung der Atemfilter ist dem Verwendungszweck anzupassen. Filter, die gasförmige Gifte abfangen sollen, werden zweckmäßig einem gashaltigen Luftstrom von der Geschwindigkeit der natürlichen Atmung (die allerdings in weiten Grenzen schwankt!) ausgesetzt (vgl. z. B. H. MICHAELIS, *Z. Hyg.* 9, 389 [1890]); der austretende Luftstrom muß frei von Giftgas sein. Die Zeit, während deren das Filter quantitativ arbeitet (Resistenzzeit), ist ein Maßstab für die Güte der chemischen Füllung. Ist die Konzentration des Prüfstroms an Giftgas bekannt, so kann man die bis zum Augenblick des beginnenden Durchbruchs absorbierte Menge errechnen.

Ein Beispiel möge dies erläutern: Der Industrieinsatz B der INDUSTRIEMASKEN-VERTRIEBSGESELLSCHAFT läßt beim Durchströmen eines kontinuierlichen Luftstroms von 30 l/Min. mit 1,5 Vol.-% Phosgen (d. i. 6200 mg/cbm) erst nach 30 Minuten Spuren des Gases durch. Die Gesamtaufnahme bis zu diesem Zeitpunkt beträgt also, wie man leicht errechnen kann, 5,6 g.

Für die quantitative Beurteilung von Filtern, die zur Abfangung von feinen Flüssigkeitsnebeln (sprays) dienen, hat KOBRAK (*Z. Hyg.* 68, 157 [1911]) eine subjektive Methode angegeben, die sich der Versprühung feiner Bakteriensuspensionen bedient. Das Verfahren ist von SCHABLOWSKI (*Z. Hyg.* 68, 169 ff. [1911]) für staubförmige Teilchen unorganischer Art umgestaltet worden.

Auch der physiologischen Begutachtung der Masken legt man nach Möglichkeit quantitative Methoden subjektiver und objektiver Art zugrunde (vgl. z. B. E. BREZINA, Archiv f. Hygiene **74**, 143 [1911]). Der mechanische Widerstand von Atemfiltern und Ventilen wird zahlenmäßig verglichen, indem man einen Luftstrom gemessener Geschwindigkeit passieren läßt und die Druckdifferenz vor und hinter den Filter bzw. dem Ventil mißt. Sie darf erfahrungsgemäß bei einer Minutengeschwindigkeit des Luftstroms von 30 l nur wenige mm WS betragen.

Die während der Atmung unter der Maske wirklich auftretenden Überdrücke hat SCHABLOWSKI (s. o.) gemessen, indem er den einen Schenkel eines empfindlichen Differentialmanometers durch eine Schlauchkanüle mit dem Innenraum der Maske verband. Indessen mag wohl die Trägheit derartiger Manometer die Meßergebnisse störend beeinflußt haben, da selbst bei starker Behinderung der Atmung Überdrücke von nur 2–3 mm WS beobachtet wurden.

Für den Einfluß des Maskentotraums liefert die Feststellung des durchschnittlichen Kohlendioxydgehalts der eingeatmeten Luft einen Maßstab; physiologisch macht sich die Kohlendioxydanhäufung in der Einatemungsluft durch eine Vertiefung der Atmung bemerkbar.

H. Pick.

Schwarz für Kunstseide GGN, 3 GN und TN (Cassella), 1908, färben Chardonneseide licht- und wasserecht.

Ristenpart.

Schwarzfarben s. Erdfarben, Bd. IV, 611 und Kohlenstoff, Bd. VII, 60 ff.

Schwarzpulver s. Explosivstoffe, Bd. V, 71.

Schwefel, S, Atomgewicht 32,06, tritt gleich dem verwandten Selen und Tellur in einer ganzen Anzahl von Modifikationen auf, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften charakteristisch unterscheiden.

1. α -Schwefel, die bei gewöhnlicher Temperatur allein beständige Form, von der bekannten gelben Farbe, krystallisiert rhombisch, hat das spez. Gew. 2,03 bis 2,06, Härte 2,5, spezifische Wärme 0,771 zwischen 0 und 100°, leitet Wärme und Elektrizität sehr wenig und wird durch Reiben stark negativ elektrisch. Er ist in Schwefelkohlenstoff leicht löslich. 100 Tl. lösen bei:

– 11°	– 6°	0°	15°	18,5°	22°	38°	48,5°	55°
16,54	18,75	23,99	37,15	41,65	46,05	94,57	146,21	181,34 Tl.

In Benzol, Alkohol, Äther, Chloroform und Terpentinöl ist Schwefel nur wenig bei gewöhnlicher Temperatur löslich, etwas leichter beim Siedepunkt, ferner in Steinkohlenteeröl und Anilin. Bei 114,5° schmilzt Schwefel zu einer öligen, gelben, leicht beweglichen Flüssigkeit. Läßt man diese zum Teil erstarren und gießt den flüssig gebliebenen Teil ab, so ist der Hohlraum mit Krystallen von β -Schwefel ausgekleidet. α -Schwefel geht auch oberhalb 95,6° in Berührung mit β -Schwefel in diesen über. Der natürliche Schwefel stellt die α -Modifikation dar. Sie besteht aus S_8 -Molekülen.

2. β -Schwefel, dünne, fast farblose monokline Prismen vom spez. Gew. 1,957 bei 25°, ist unter gewöhnlichem Druck abwärts bis 95,6° stabil, geht aber unterhalb dieser Temperatur in Berührung mit einem Krystall von α -Schwefel in diesen über, desgleichen früher oder später auch freiwillig, indem sich Keime der α -Modifikation bilden. Der Umwandlungspunkt von 95,6° erhöht sich für je 1 Atm. um 0,05°. Die beim Übergang von β - in α -Schwefel entwickelte Wärmemenge beträgt für 32 g Substanz 0,64 Cal.

Aus der heiß gesättigten Lösung von Schwefel in Terpentinöl oder Benzol sowie bei langsamer Diffusion wässriger Lösungen von Natriumthiosulfat und Kaliumbisulfat erhält man eine zweite Form des monoklinen Schwefels in perlmutterglänzenden, schwach gelblichweißen Blättchen.

Auch der monokline Schwefel besteht aus S_8 -Molekülen, wie die Siedepunkterhöhung in Schwefelkohlenstoff und die Gefrierpunktniedrigung in Bromoform ergibt.

3. γ -Schwefel ist ein lockeres Pulver, charakterisiert durch seine Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Gießt man hochoerhitzten oder frisch destillierten Schwefel in dünnem Strahl in kaltes Wasser, so erhält man sog. plastischen Schwefel als gelb bis braun gefärbte elastische Masse. Sie besteht bis zu 30% aus γ -Schwefel

der durch Behandlung des Produkts mit Schwefelkohlenstoff isoliert wird. Eben diese Modifikation ist in dem fein verteilten Schwefel enthalten, der durch Sublimation (Schwefelblüte), Zersetzung von Thiosulfat, Chlorschwefel, Polysulfiden u. s. w. entsteht. Die Menge des unlöslichen Schwefels, der bei dieser Zersetzung gebildet wird, wird durch Anwesenheit von Luft, Schwefeldioxyd, Salzsäure und Phosphorsäure erhöht, während Alkalien, Kohlendioxyd und Stickstoff sie vermindern. Schwefelwasserstoff verhindert fast ganz die Bildung der Modifikation, Ammoniak völlig. γ -Schwefel geht beim Aufbewahren allmählich von selbst in α -Schwefel über, schneller beim Erwärmen. Aus der Schmelzpunktniedrigung der Lösung des γ -Schwefels in krystallisiertem Schwefel berechnet man das Molekül zu S_5 bis S_6 .

Neben dem γ -Schwefel enthält der plastische Schwefel α -Schwefel, sowie noch andere, schlecht charakterisierte, amorphe Modifikationen, die in Schwefelkohlenstoff löslich sind, es zum Teil beim Abdampfen der Lösung auch bleiben, zum Teil aber hierbei ihre Löslichkeit einbüßen. Die sog. Schwefelmilch (s. u.) besteht hauptsächlich aus den amorphen, löslichen Modifikationen.

4. Kolloidaler Schwefel entsteht, wenn man langsam Schwefelwasserstoff in eine möglichst konz. kalte Schwefeldioxydlösung einleitet und durch Kochsalz eine Koagulation herbeiführt (SVEN ODÉN, *Ch. Ztrbl.* **1913**, II, 654). Aus Natriumthiosulfat erhält man kolloidalen Schwefel, wenn man die möglichst konz. Lösung mit konz. Schwefelsäure behandelt, rasch kühlt und Kochsalz zufügt. Das in der Durchsicht hellgelbe Sol nimmt allmählich eine rötlich-milchige Trübung an und geht schließlich in eine purpurn bis blau gefärbte Suspension über. Im reflektierten Licht ist die Färbung bei feinstem Zerteilungsgrad grün, bei weniger feinem bläulich. Die Schwefelsäure kann bei obiger Darstellung durch Salzsäure ersetzt werden (ENGEL, *C. r.* **112**, 867 [1891]; C. A. LOBRY DE BRUYN, *R.* **19**, 236 [1900]). Diese Sole sind alle mehr oder weniger unbeständig, können aber durch Zusatz von Gelatine haltbarer gemacht werden (A. HIMMELBAUER, *Z. Kolloide* **4**, 307 [1909]; *Z. angew. Ch.* **22**, 1898 [1909]), ferner durch Eiweiß und dessen Abbauprodukte (Heyden, *D. R. P.* 164664, 201371; Sulfidal, Sulfoid; s. auch Bd. IV, 524).

Vielleicht verdanken die Ultramarine und Borultramarine (K. A. HOFMANN und W. METZNER, *B.* **38**, 2482 [1905]) sowie die blaue Lösung des Schwefels in Schwefeltrioxyd, Phosphorpenoxyd und schmelzendem Kaliumcyanid ihre Färbung kolloidalem Schwefel. PATERNO und MAZZUCHELLI (*Z. angew. Ch.* **21**, 308 [1908]) beobachteten, daß Schwefel bei 1400° eine blaue Färbung annimmt. Er ist möglicherweise auch für die Farbwirkung der organischen Schwefelfarbstoffe von Bedeutung.

Fein verteilten, aber nicht kolloidalen Schwefel kann man auf die verschiedenste Weise gewinnen, im großen Maßstabe durch Sublimation von Schwefel, wobei er sich als Schwefelblumen, Schwefelblüte in den Kondensationsräumen absetzt (s. u.), stets durch etwas Schwefeldioxyd und Schwefelsäure verunreinigt. Die Zerstäubung des Schwefels kann auch durch gespannten Dampf oder Preßluft bewirkt werden (O. N. WITT, *D. R. P.* 186 332; s. auch A. WALTER, *D. R. P.* 177 281). Stellt man sich eine Calciumsulfidlösung her, indem man gelöschten Kalk, gewonnen aus 12,5 Tl. Ätzkalk mit 75 Tl. Wasser, mit 25 Tl. Schwefel und 250 Tl. Wasser 1 Stunde lang kocht, und zersetzt sie nach Zusatz von 600 Tl. Wasser mit verdünnter Salzsäure (33 Tl. reine Salzsäure und 66 Tl. Wasser), so erhält man eine feinste Schwefelsuspension „Schwefelmilch“ (Kommentar zum *D. A.* **5**, II, 427 [1910]). Auch bei der Umsetzung von Schwefeldioxyd mit Schwefelwasserstoff, die nur bei Gegenwart von Wasser vor sich geht: $H_2SO_3 + 2H_2S = 3S + 3H_2O$, sowie bei der Zersetzung von Schwefelchloriden mit Wasser: $2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 3S + 4HCl$

entsteht fein verteilter Schwefel, und schließlich erhält man ihn durch Zusammenschmelzen mit Naphthalin. Hierbei bildet sich eine feste Lösung der Bestandteile, der man durch Behandlung mit Alkohol oder Benzin das Naphthalin entziehen kann. Es hinterbleibt der „Naphthalinschwefel“ (H. KÖHLER, *D. R. P.* 192815).

Geschmolzener Schwefel färbt sich oberhalb 160° braun, wird dann viscos, bei 200° dunkelbraun und zähe wie Harz. Bei weiterer Temperatursteigerung — von etwa 250° ab — verringert sich die Viscosität wieder, so daß bei 400° völlige Dünflüssigkeit eingetreten ist, die dann bis zum Siedepunkt bei 444,6° anhält.

Im geschmolzenen Schwefel unterscheidet man demgemäß 2 flüssige Modifikationen, die sich zum Teil miteinander mischen, zum Teil sich überlagern, den S_{λ} , der zwischen Schmelzpunkt und 160° vorherrscht, und den S_{μ} , der oberhalb dieser Temperatur existiert. Die Schichtenbildung ist deutlich beim Abkühlen der viscosen Flüssigkeit zu beobachten. In Triphenylmethan haben beide Schwefelarten verschiedene Löslichkeit. Die des gelben, dünnflüssigen S_{λ} nimmt mit steigender Temperatur zu, die des braunen dickflüssigen S_{μ} ab. Der hellgelbe geschmolzene Schwefel hat S_8 -Moleküle, die mit steigender Temperatur mehr und mehr zu S_6 -Molekülen zerfallen. Beim Kochpunkt überwiegen die S_6 -Moleküle; oberhalb 860° existieren fast nur S_2 -Moleküle.

Chemisches Verhalten. Schwefel verbindet sich direkt mit fast allen Elementen außer Stickstoff, den Edelgasen, Gold, Platin. Seine Entzündungstemperatur liegt bei 250°. Er verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd; in geringer Menge bildet sich hierbei auch Schwefeltrioxyd. In trockenem Sauerstoff und unter erhöhtem Druck (40 *Atm.*) geht fast die Hälfte des Schwefels in Trioxyd über (W. HEMPEL, *B. 23*, 1455 [1890]). Die fein verteilten Sorten oxydieren sich bei Anwesenheit von Wasser an der Luft zum Teil zu Schwefelsäure. Auch Salpetersäure, viel schneller Königswasser, sowie Salzsäure und Kaliumchlorat, Brom-Salzsäure, führen diese Oxydation herbei. *Konz.* Schwefelsäure wirkt in der Kälte kaum ein; beim Erhitzen tritt Umsetzung zu Schwefeldioxyd ein: $2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O$. Schwefeltrioxyd löst Schwefel mit grüner oder blauer Farbe zu sog. Schwefelsesquioxyd, S_2O_3 , das wahrscheinlich keine chemische Verbindung darstellt, sondern nur eine Lösung von amorphem Schwefel in Schwefeltrioxyd. Beim Kochen mit Wasser entwickelt Schwefel wenig Schwefelwasserstoff. Ammoniak wird von trockenem Schwefel adsorbiert. Beim Erhitzen entsteht Schwefelammon und Stickstoff. Beim Erhitzen von wässrigem Ammoniak mit Schwefel entstehen Ammonpolysulfid und -thiosulfat. In flüssigem Ammoniak löst sich Schwefel zu Sulfammon $[S(NH_3)_3]_2$. Beim Schmelzen von Schwefel mit Ätzkali entstehen Kaliumsulfid bzw. -polysulfid und Kaliumthiosulfat. Beim Kochen mit wässrigen Alkalien und Erdalkalien bilden sich Polysulfide mit wechselndem Gehalt an Thiosulfat: $6KOH + 12S = 2K_2S_5 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$. Auch Metalloxyde werden vielfach beim Kochen mit Schwefel unter Bildung von Sulfid, Thiosulfat und Sulfat zersetzt.

Geschichtliches. Schwefel ist, weil elementar vorkommend und leicht zugänglich, seit den ältesten Zeiten bekannt, so bei den Chinesen, Griechen und Römern (θεῖον, Sulfur). Er diente diesen als Arzneimittel, zum Bleichen und Räuchern. Die Alchemisten des Mittelalters studierten ihn viel als den Träger der Verbrennung. Zur Zeit der Phlogistontheorie wurde er für eine Verbindung von Phlogiston mit einer Säure gehalten. LAVOISIER erkannte ihn als Element; aber noch 1809 hielt ihn H. DAVY für einen den Harzen ähnlich zusammengesetzten Körper. Zu besonderer Wichtigkeit gelangte er zu Beginn des 12. Jahrhunderts durch die Erfindung des Schießpulvers. Die Produktion des Schwefels nahm 1905 einen gewaltigen Aufschwung durch das FRASCHsche Gewinnungsverfahren, das in Louisiana zur Anwendung gelangte.

Vorkommen. Schwefel findet sich auf der Erde weit verbreitet in dreierlei Formen, als gediegener Schwefel, in Form von Sulfiden (Kiese) und Sulfaten.

1. Gediogener Schwefel. In Europa ist die wichtigste Fundstätte Sizilien. Mehr oder weniger umfangreiche Ablagerungen bestehen in Kalabrien, Campanien und der Romagna, ferner in Griechenland, Polen (bei Krakau), Deutschland (Schlesien), Frankreich, Spanien und Island.

Amerika hat ausgedehnteste Lager in Louisiana und Texas, in Californien, Utah und Wyoming (E. G. WOODRUFF, *Z. angew. Ch.* **22**, 1319 [1909]), bei Holliday in Virginien (*Z. angew. Ch.* **21**, 2342 [1908]). Einzelne der Kleinen Antillen, z. B. die holländische Insel Saba, bergen Schwefellager; ferner findet man ihn in Venezuela, Peru, Chile und Argentinien.

In Asien sind gewaltige Vorkommen in Japan auf der Insel Hokaido, in geringerer Mächtigkeit auf den Inseln Kiuschiu und Hondo, weiter in Java, im russischen Turan, im Kaukasus, in Beludschistan, in der Türkei, in Mesopotamien und am Roten Meer.

In Afrika liefern Ägypten und Tunis geringe Mengen Schwefel. Auch bei Warmbad im früheren Deutsch-Südwestafrika wurde ein Schwefellager entdeckt (*Z. angew. Ch.* **21**, 2343 [1908]).

In Australien kommen für die Gewinnung von Schwefel Neuseeland sowie einige Inseln von Neucaledonien in Betracht.

Von volkswirtschaftlicher Bedeutung sind besonders die Lager in Sizilien, Louisiana und Texas, Japan.

In Italien sind die Vorkommen auf dem Kontinent nicht unbeträchtlich; doch ist Sizilien als Hauptstätte des Elements zu betrachten. Seine Ablagerungen erstrecken sich auf der Insel 160–770 km von Ost nach West und 85–90 km von Nord nach Süd in einer Mächtigkeit von 3–30 m. Die Lager sind besonders in den Provinzen Catania, Trapani und Caltanissetta leicht zugänglich. Weitere Distrikte sind Girgenti, Cattolica, Racalmuto, Zolfari und Comitini. Sie gehören dem Obermiozän an. Das Material enthält durchschnittlich 20–22 % S. Als reichste Erze bezeichnet man solche mit 30–40 % S, als reiche die mit 25–30 %, als Mittelerze die mit 20–25 % Gehalt. Die untere Bauwürdigkeitsgrenze beträgt 8–10 % S. Selten beobachtet man, z. B. in der Nähe der Stadt Girgenti, in den sog. „Comitine solfare“ große, krystallinische Stücke, die bis 90 % S enthalten. In den Gruben von Villarosa und Sommatini findet man auch öfter Nester mit etwa 70 % S. Das Begleitgestein besteht aus Gips, Ton, Mergel und ähnlichen Mineralien.

Der Schwefel verdankt sein Entstehen vulkanischer Tätigkeit. Seine Muttersubstanz sind Schwefelmetalle, besonders der Schwefelkies, FeS_2 . Er gibt unter dem Einfluß der Hitze direkt die Hälfte seines Schwefels ab, welcher verdampft und sich in den kälteren Erdschichten kondensiert. Das zurückbleibende poröse Eisensulfür FeS wird allmählich durch Wasser zu Eisenoxyd und Schwefelwasserstoff zersetzt. Letzterer geht durch Oxydation zum Teil in Schwefel, zum Teil in Schwefeldioxyd über, das sich weiter mit Schwefelwasserstoff zu Schwefel umsetzt, so daß schließlich der gesamte Schwefel des Kiesel elementar abgeschieden ist.

Die Schwefelablagerungen im Ölgebiet von Texas und im südwestlichen Louisiana übertreffen an Mächtigkeit die sizilischen gewaltig. Ihr Vorkommen ist grundverschieden von dem in Sizilien, weil sich der Schwefel ausschließlich in Tiefen von 150–240 m findet, u. zw. in gewaltigen, 30–40 m mächtigen, oft noch stärkeren Schichten, die unter schwimmendem Gestein von 25–60 m Dicke liegen. Der Schwefelgehalt beträgt 65–80 %. Auch diese Lager gehören dem Miozän an. Die

Abb. 56 verdeutlicht im Durchschnitt das geologische Vorkommen des Schwefels nahe der kleinen Stadt Lake Charles an der Küste des Golfs von Mexico, fast an der Grenze von Louisiana und Texas. Die Schwefelmassen sind meist von Gips und Erdöl begleitet. Über ihnen lagern Schichten von porösem Kalkstein in einer Stärke von etwa 10 m, dann wasserführender Sand, etwa 30–50 m stark, und schließlich Tonschichten, die bis an die Erdoberfläche reichen. Unter den Schwefelschichten sind Gips- und Kalksteinschichten gelagert.

Auch die japanischen Lager sind vulkanischen Ursprungs. Das wichtigste befindet sich auf der Insel Hokaida, kleinere Vorkommen finden sich auf den Hondo- und Kiuschiuinseln. Die reichsten Erze enthalten bis 90 % S, gewöhnlich 30–40 %. Primaerze nennt man solche mit 75 %, Sekundaerze solche mit 50 % und Tertiaerze solche mit 35 % S (A. FRANK, *Z. angew. Ch.* **13**, 845 [1900]).

2. In Form von Sulfiden, Schwefelerzen, findet sich Schwefel in ausgedehntesten Lagern. Am wichtigsten sind der Schwefelkies, Eisendisulfid, FeS_2 , Pyrit und Markasit genannt, der Kupferkies (Kupferpyrit), der ihn häufig begleitet, die Zinkblende und der Bleiglanz. Über ihr Vorkommen s. Ausführliches bei Schwefelsäure (Bd. X, 209), Zink und Blei (Bd. II, 582).

3. In Form von Sulfaten — die der Schwermetalle werden auch Vitriole genannt — findet sich Schwefel weit verbreitet, als Calciumsulfat (Gips), Bariumsulfat (Schwerspat), Strontiumsulfat (Cölestin), Ferrosulfat (Eisenvitriol), Kupfersulfat (Kupfervitriol), Aluminiumkaliumsulfat (Alaun), Natriumsulfat (Glaubersalz) und Magnesiumsulfat (Bittersalz).

Zu erwähnen ist schließlich noch das Vorkommen des Schwefels in den schwefelhaltigen, natürlichen Mineralwässern. Die Schwefelwasser von Harkány und Paráđ in Ungarn sollen Kohlenoxysulfid enthalten.

Gewinnung. Der natürlich vorkommende Schwefel wird durch Ausschmelzen aus dem mit Schwefel durchsetzten Gestein gewonnen. Geringe, für die Weltwirtschaft kaum in Betracht kommende Mengen Schwefel wurden in Deutschland aus Bariumsulfat und aus den Rückständen der LEBLANC-Soda (s. Bd. VIII, 393) hergestellt. Letzteres Verfahren hat in England eine größere Bedeutung (s. u. S. 135). Während des Weltkriegs wurden in Deutschland nicht nur diese beiden Verfahren, sondern auch das durch Reduktion von Gips gewonnene Calciumsulfid zur Schwefelgewinnung herangezogen.

1. Schwefelgewinnung aus Schwefelerden.

Bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts war Sizilien die fast ausschließliche Quelle für die Erzeugung von Schwefel, u. zw. sind zwei Arten von Vorkommen zu unterscheiden: a) Lager und Gänge von gediegenem Schwefel in der Umgebung erloschener Vulkane (Solfatare), die nur selten vorkommen, und b) Lager, welche in der Tiefe liegen (Solfare), in denen das sedimentäre Gestein, bestehend aus Gips, bituminösem Mergel und Kalkstein, innig mit Schwefel durchsetzt ist, bergmännisch gewonnen wird und die Hauptmenge des sizilianischen Schwefels liefert.

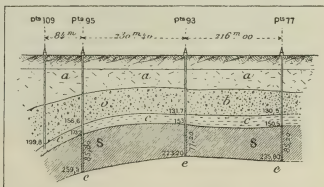


Abb. 56. Schnitt des Schwefellagers in Louisiana nach BALDANI. a Lehm; b Triebsand; c poröser Kalkstein; S Schwefel; e Gips.

Die Gewinnung des Schwefels in Sizilien geschieht fast ausschließlich durch Ausschmelzen aus den Schwefelerden, indem man die hierzu erforderliche Wärme durch Verbrennung eines Teiles des Schwefels erzeugt. Das 1867 von BOLLMANN vorgeschlagene Auslaugen mit Schwefelkohlenstoff hat sich nicht eingebürgert.

Das Ausschmelzen in kleinen gußeisernen Apparaten (doppioni genannt, weil sie, Retorte und Vorlage, paarweise stehen) oder in Tongefäßen wurde in einigen



Abb. 57. Mine Tallarita. Calcaroni, zum Teil in Ausladung.

Solfaren der Romagna, aber nicht auf Sizilien angewandt. Das Ausbringen erfolgte vielmehr bis gegen 1850 in sehr primitiver Weise in Calcarelli, d. s. Erzhäufen, die mit den Meilern zur Verkohlung von Holzeinengewisse Ähnlichkeit haben. Man legte flache Gruben von etwa 2,5 m Durchmesser mit geneigter Sohle an und schichtete die Schwefelerze in Form eines flachen Kegels auf. Der Calcarelli wurde dann an der Spitze in Brand gesetzt; der ausgeschmolzene Schwefel sammelte sich an der tiefsten Stelle an und wurde nach etwa 12 Stunden ausgeschöpft.

Dieses Verfahren zeichnete sich zwar durch Einfachheit aus, lieferte jedoch nur eine Ausbeute von 33% Schwefel; der Rest verbrannte zu schwefliger Säure, welche die ganze Vegetation der Umgebung zerstörte.

An Stelle der kleinen Calcarelli traten dann die großen Calcaroni (Abb. 57). Die Calcaroni haben die Form von Meilern. Sie sind an Abhängen angelegte, mit Gips ausgemauerte Gruben (Abb. 58) von etwa 10 m Durchmesser und einer Tiefe von 2,5 m, deren gestampfte Sohle gegen eine etwa 5 m hohe, mit Stichloch *b* versehene Mauer *a* geneigt ist, die den Rost *c* trägt. Man schichtet das schwefelführende Gestein auf, unter Aussparung einiger Luftkanäle *e*, durch die auch der Meiler durch Einwerfen brennender, mit Schwefel getränkter Strohbindel entzündet wird.

Nach einigen Stunden werden die Luftschächte geschlossen und der Meiler mit einer Decke *d* aus Lehm, ausgebrannten Erzen u. s. w. versehen. Der Schwefel schmilzt nun allmählich aus dem Gestein aus, sickert durch den Rost *c* hindurch, sammelt sich in der Nische an und wird durch das mit Gips oder Lehm verschlossene Stichloch *b* (vgl. auch Abb. 59) 2–3mal innerhalb 24 Stunden abgelassen. Zum Auffangen des Schwefels dienen nasse Holz- oder Eisenformen, worin er zu Blöcken (Balate) von 50–60 kg erstarrt. Wichtig ist, daß der Brand regelmäßig von oben nach unten fortschreitet, damit der ausgeschmolzene Schwefel mit einer Temperatur, die nur wenig über seinem Schmelzpunkt liegt, abgelassen werden kann, weil er dann im erstarrten Zustande eine hübsch gelbe Farbe und einen größeren

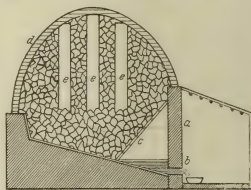


Abb. 58. Querschnitt durch einen Calcarelli.

Handelswert besitzt. Würde sich der Brand unregelmäßig in den unteren Teil des Calcarone fortpflanzen, so müßte der in den oberen Schichten ausschmelzende Schwefel eine brennende Zone passieren, wobei er in den teigartigen Zustand übergehen und, weil er nicht abfließen kann, verbrennen würde. Das Ausschmelzen eines Meilers von 200 cbm dauert etwa 1 Monat, solche von 700 cbm benötigen 2–3 Monate. Die Ausbeute an Schwefel beträgt etwa 60–65 % unter Verwendung von 25 % igem Schwefelgestein. Aber auch bei diesen Öfen entweichen noch große Mengen von schwefliger Säure, die schädlich für die Pflanzen, besonders für die junge Saat ist. Der Betrieb der Calcaroni ist deshalb durch Gesetz auf die Monate August bis Dezember beschränkt.



Abb. 59.
Stichloch eines Calcarone.

Ein weiterer Fortschritt im Ausbringen des Schwefels wurde durch Einführung der Öfen von GILL (Chem. Trade Journ. 14, 320) gegen 1880 erzielt. Diese Fornelli oder Forni bestehen aus einer gemauerten Kammer mit gewölbter Decke, Einfüllöffnung für das Erz und Abzugskanal. Gewöhnlich sind 4–6 derartige Kammern zu einer Gruppe verbunden und besitzen einen gemeinsamen Schornstein (Abb. 60). Auch in diesen Öfen wird die



Abb. 60. Batterie GILLScher Öfen.

zum Ausschmelzen des Schwefel nötige Hitze durch Verbrennen eines Teiles des Schwefelerzes erzeugt; jedoch entweichen die heißen Verbrennungsgase nicht direkt ins Freie, sondern durchstreichen die darauffolgenden Kammern von oben nach unten, geben ihre Hitze an das darin befindliche Schwefelerz ab, um völlig abgekühlt in den Kamin zu gelangen. Die Verbrennungsluft tritt also nur in den jeweilig ersten Ofen ein, in welchem der Abschmelzprozeß eben beendet ist, und wird dabei vorgewärmt. Die GILLSche Anordnung gestattet einen kontinuierlichen Betrieb, und das Ausbringen beträgt bis 75 % der Theorie; es werden also rund 25 %

Schwefel zum Ausseigern verbrannt. Um Erzklein mit dem GILL-Ofen verarbeiten zu können, formt man daraus unter Zusatz von Wasser Brote, die an der Sonne getrocknet und wie stückiges Mineral nach dem Festwerden verarbeitet werden. Ein fast quantitatives Ausbringen des Schwefels kann natürlich erzielt werden, wenn man den Schwefel aus dem Schwefelgestein in Gefäßöfen ausschmilzt bzw. herausdestilliert. Das Gestein wird hierbei entweder in Retorten oder in Kesseln mit Holz- bzw. Kohlefeuerung oder durch gespannten Dampf erhitzt. Infolge des völligen Mangels an Brennmaterial in Sizilien ist man auf den Bezug ausländischer Kohle angewiesen, wodurch die Herstellungskosten des Schwefels nach obigen

Verfahren sehr erhöht werden. Eingebürgert hat sich in Sizilien nur die von GILL vorgeschlagene und von THOMAS 1868 zuerst angewandte Ausschmelzung mit überhitztem Wasserdampf von $3\frac{1}{2}$ –4 *Atm.*, die nach den Angaben von A. FRANK (*Z. angew. Ch.* **1900**, 844) in vertikalen Kesseln vorgenommen wird. CAGNI (Miniere di Zolfo in Italia) beschreibt einen Horizontalofen, Fiocchi genannt. Er besteht aus einer doppelwandigen eisernen Kammer, die mit einer Klapptüre verschlossen ist. In die Kammer werden kleine Wagen mit Schwefelerz eingeschoben, die Kammer verschlossen und hochgespannter Dampf zwischen die Doppelwände eingeleitet. Der Schwefel schmilzt aus dem Erz aus, tropft durch die Gitter der Wagen und läuft in ein außerhalb der Kammer angebrachtes Reservoir. Man verfährt auch nach O. URBASCH (*Ch. Ztg.* **1914**, 899) derart, daß man die kleinen, mit reichen Erzen beladenen Wagen in einen einfachen Dampfkessel einführt und Dampf von 4–5 *Atm.* einleitet, wobei der Schwefel ausschmilzt. Hierauf wird der Dampf abgestellt und der Schwefel aus dem Kessel durch das am tiefsten Punkt gelegene Stichloch abgelassen. Öfen, bei denen aus gußeisernen Retorten der Schwefel aus dem Erz abdestilliert wird, liefern zwar fast quantitative Ausbeuten, sind aber wegen des hohen Brennstoffverbrauches und des großen Verschleißes an Gußeisen kaum in Sizilien in Anwendung. Jedoch haben infolge der hohen Kohlenpreise und der teuren Apparatur alle diese Verfahren nur eine beschränkte Anwendung gefunden. Weitere Öfen wurden von GRITTI und ROCASOLANO konstruiert, und besonders der letzte Ofen soll in Spanien Verwendung finden. Die Schwefelerzeugung betrug in den verschiedenen Ofensorten:

	Calcaroni	GILL-Öfen	Dampfschmelzöfen
1891	74,5 %	17 %	8,5 %
1895	56,3 %	31 %	12,7 %
1909	28,7 %	59,7 %	etwa 10 %

In Japan begann nach den Angaben von A. FRANK (*Z. angew. Ch.* **1900**, 845) die industrielle Ausbeutung der auf der Insel Hokaido befindlichen Schwefellager Ende der Achtzigerjahre des vorigen Jahrhunderts. Die dortigen Vorkommen sind gleichfalls vulkanischen Ursprungs, die Erze enthalten bis zu 90 % Schwefel, die Tertiaerze nur 35 %. Die Erze werden von der Grube aus per Bahn und zu Wasser nach dem Hafen Kushiuro gebracht, in dessen Nähe sich große Steinkohlenlager befinden, und daselbst mittels Dampf ausgeschmolzen.

Der Gründer der Schwefelindustrie in Amerika ist H. FRASCH, der ein außerordentlich originelles Ausschmelzverfahren, das FRASCH-Verfahren, schuf. FRASCH stieß bei Bohrungen nach Petroleum, die er im Auftrage der LOUISIANA OIL COMP. bzw. der STANDARD OIL COMP. (*Z. angew. Ch.* **1905**, 1009) bei Lake Charles an der Grenze von Texas und Louisiana ausführte, in etwa 150 *m* Tiefe auf ein Lager von fast reinem Schwefel von einer Mächtigkeit von 30–85 *m*. Wie aus Abb. 56 hervorgeht, findet sich der Schwefel unter einer etwa 20–30 *m* dicken Schicht von Kalkstein, auf der eine etwa 80 *m* dicke Schicht von Schwimmsand ruht. Durch dieses schwimmende Gebirge konnte natürlich kein gewöhnlicher Schacht getrieben werden, und die Versuche, die man gegen 1870 machte, um auch das in dieser Gegend vorkommende Petroleum zu gewinnen, wurden als resultatlos aufgegeben. 1891 versuchte nun FRASCH, den Schwefel an Ort und Stelle, also in 200 *m* Tiefe, zu schmelzen und den flüssigen Schwefel an die Oberfläche zu fördern. Die ersten Versuche beschreibt A. FRANK (*Z. angew. Ch.* **1900**, 845). Danach trieb FRASCH, der inzwischen die UNION SULPHUR CO. in New York gegründet hatte, ein Rohr von 25 *cm* bis in das Schwefellager und führte dann ein zweites Rohr von 12,5 *cm* in das erste ein. Durch den Raum zwischen den beiden Röhren wurde

überhitztes Wasser von $160-170^{\circ}$ eingepreßt, wodurch der Schwefel schmolz, im engen Rohr hochstieg und durch besondere Pumpen herausbefördert wurde. Das Verfahren gab aber noch keine günstigen Resultate, und erst 1904 gelang es FRASCH, sein Verfahren zu verbessern, die Schwefelpumpen auszuschalten und die Förderung des geschmolzenen Schwefels durch Preßluft vorzunehmen. Die wesentliche Neuerung des Verfahrens besteht darin, daß das heiße Wasser nicht mehr an die Oberfläche zurückkehrt, sondern den Schwefel direkt schmilzt und dann durch das poröse Gebirge fortsickert. Der geschmolzene Schwefel dringt dann in den Fuß der Pumpe ein und wird durch Preßluft zutage gefördert. Abb. 61 zeigt einen schematischen Schnitt durch den Fußkörper der Pumpe nach DAMMER. Eine etwas andere Anordnung der Fördervorrichtung ist von HART (*Am. Soc.* 27, 158 [1905]), ferner in den A. P. 799 642, 800 127, 870 620, 988 995 von H. FRASCH beschrieben (vgl. auch LUNGE, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1916, I, 28 ff. sowie *J. Engin. Chem.* 1912, 131, 143).

Der geförderte flüssige Schwefel fließt in dickem Strahl aus dem Schwefelbrunnen (Abb. 62) in riesige Holzkästen, in denen er erstarrt. Diese Holzkästen können durch Bretter, die durch Pfosten gehalten werden, beliebig erhöht werden, so daß man schließlich enorme Schwefelblöcke von $500 \times 250 \times 65$ Fuß und 75 000

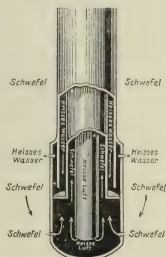


Abb. 61.
Schnitt durch den Fuß
der FRASCH-Pumpe.



Abb. 62. Schwefelbrunnen.



Abb. 63. Angebrochener Schwefelblock, der 25000 t enthält.

bis 150 000 t erhält. Wenn ein solcher Block auf 65 Fuß Höhe angestiegen ist, werden die Bohlen entfernt und der Block durch Sprengen zerkleinert (Abb. 63). Der so gewonnene Schwefel ist außerordentlich rein und enthält 99,6 % S.

Nach der ganzen Gewinnungsart kann die Ergiebigkeit eines Bohrlochs nicht sehr groß sein und nur den in einem Umkreis von etwa 30 m vorhandenen Schwefel zutage fördern. Die durchschnittliche tägliche Leistung beträgt etwa 400 bis 500 t Schwefel und die Lebensdauer etwa 1 Monat; jedoch wurden aus einem Bohrloch schon 37 000 t gefördert. Man ist deshalb gezwungen, ähnlich wie in den

Petroleumdistrikten die Bohrtürme etwa in 50 m Abstand aufzustellen. Der Verbrauch an Heizöl zur Erzeugung des überhitzten Wassers und des Betriebsdampfes ist gewaltig. 1905 waren für das FRASCH-Verfahren 48 Dampfkessel zu 150 PS für 4 Schächte in Tätigkeit. 1912 waren dagegen in Louisiana schon 130 Kessel von je 150–300 PS in Betrieb, die pro Jahr 150 Millionen *l* Heizöl verbrauchten.

2. Darstellung von Schwefel aus verschiedenen Rohmaterialien.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, aus den in der Natur sich vorfindenden schwefelhaltigen Verbindungen Schwefel zu gewinnen, u. zw. kamen hierfür Pyrite sowie Gips (Schwerspat) in Betracht. Als weiteres Rohmaterial wurde das beim Abrösten von Pyriten, Kiesen und Blenden entstehende Schwefeldioxyd benutzt, das durch geeignete Reduktionsmittel in Schwefel verwandelt werden kann. Endlich kommt für die Gewinnung von Schwefel noch der Schwefelwasserstoff in Betracht, der unter anderm bei der trockenen Destillation der Steinkohle auftritt. Er muß dem Gase bei seiner Verwendung für Leuchtzwecke entzogen werden, u. zw. geschieht dies meist mittels eisenoxydhaltiger Gasreinigungsmassen (Bd. VII, 591), wobei Schwefel gewonnen wird. Leider ist für die Koksofengase noch kein zweckmäßiges Reinigungsverfahren gefunden; denn dann wäre es möglich, in Deutschland etwa 100000–130000 *t* Schwefel zu gewinnen.

Auf der Austreibung des Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff beruht auch die Verarbeitung von Sodarückständen und die in Deutschland während des Krieges in großem Maßstabe durchgeführte Schwefelgewinnung aus Gips bzw. Schwefelcalcium.

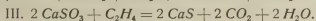
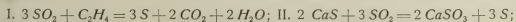
a) Darstellung aus Pyriten. Erhitzt man Schwefelkies in Muffelöfen bei Luftabschluß, so entsteht Schwefel, $FeS_2 = FeS + S$. Das Verfahren wurde im vergangenen Jahrhundert in Schweden, im Harz, in Schlesien und besonders in Böhmen auf den Werken von J. D. STARCK von 1863 bis 1872 ausgeführt, um das für die Herstellung von Eisenvitriol nötige Schwefeleisen zu erhalten. Diese Methode zur Gewinnung von Schwefel hat nie große Bedeutung erlangt; der Schwefel war zudem immer arsenhaltig und das Verfahren ist wegen des großen Brennstoffverbrauchs längst als unrentabel verlassen worden. Nach anderen Methoden sollen die Kiese mit einer unzureichenden Menge Luft erhitzt werden, wobei das Metall oxydiert werden soll und freier Schwefel abdestilliert. HOLLOWAY beschreibt 1878 im *E. P.* 500 und 1131, daß durch Blasen von heißer Luft durch geschmolzenen kupferhaltigen Pyrit Schwefel abdestilliert und ein Kupferstein entsteht. FRÖHLICH, FLEMMING und WHITLOCK (*E. P.* 10295, *D. R. P.* 127565) nehmen das Erhitzen in einer Stickstoff- oder Kohlendioxydatmosphäre vor und mischen dem Gase die Menge Sauerstoff zu, die notwendig ist, um das Eisen zu Fe_2O_3 zu verbrennen. Durch Erhitzen von Schwefelkies in einem HERRESHOFF-Ofen will WALTER (*D. R. P.* 192578) direkt Schwefel abdestillieren, während L. T. WRIGHT (*E. P.* 26128 [1911]) die Erhitzung in einem elektrisch geheizten Retortenofen bei 3000°(!) vornimmt, wobei Schwefel abdestilliert und fast reines Eisen zurückbleibt; ein technisch unmögliches Verfahren. Die NEW JERSEY ZINC CO. (*A. P.* 1103082, 1103082) erhitzt Pyrit oder pyrithaltige Blende unter Luftabschluß behufs Gewinnung von Schwefel. Im *D. R. P.* 294912 beschreibt O. URBASCH einen Ofen zur Gewinnung von Schwefel aus Pyriten bzw. Gasreinigungsmasse, wonach der Schwefel mit sauerstofffreiem Generatorgas aus den Materialien zum größten Teil ausgetrieben und der heiße Rückstand dann sofort durch Einblasen von Luft abgeröstet wird, wodurch die noch vorhandenen Schwefelmengen als Schwefeldioxyd zugute gebracht werden. Das Verfahren fand in Kleinasien Anwendung.

Aussichtsreicher als die vorstehenden Methoden scheint ein Verfahren von W. A. HALL (*J. Engin. Chem.* **1913**, 955; *Ö. Z. B. H.* **62**, 354; *Ch. Ztrlbl.* **1915**, I, 277) zu sein, wonach die Kiese bei Gegenwart von etwas Kalk bei etwa 700–900° abwechselnd der Wirkung einer reduzierenden Flamme und Wasserdampf ausgesetzt werden, wobei der Schwefel verdampft, während das Metall als Oxyd zurückbleibt. Bei richtiger Einstellung der Brenner soll in den abziehenden Gasen weder Schwefelwasserstoff noch Schwefeldioxyd, Schwefelsäureanhydrid oder Kohlenoxysulfid enthalten sein. Der Kohlenverbrauch soll 10 % des Erzes betragen und das Verfahren auf Pyrite, Bleiglanz, Kupferkies, Zinkblende anwendbar sein (*E. P.* 20759, 26370, 26594, 26595 [1912]; *F. P.* 455005, 458028; *A. P.* 1083248–1083253, 1133636). Neuere Mitteilungen und über auftretende Schwierigkeiten s. *Ch. Ztg.* **1915**, Rep. 159.

b) Darstellung aus schwefeldioxydhaltigen Gasen. Die Reduktion des Schwefeldioxyds des Hüttenrauches mit glühender Kohle zu Schwefel dürfte zuerst 1833 von VIVIAN vorgeschlagen worden sein (vgl. auch REICH, *B. H. Ztg.* **1858**, 165). Untersucht hat sie SCHEURER-KESTNER (*C. r.* **114**, 296 [1892]), der dafür folgende Gleichung aufstellte: $2\text{SO}_2 + 3\text{C} = 2\text{S} + 2\text{CO} + \text{CO}_2$. HÄNISCH und SCHRÖDER scheinen zuerst das Verfahren technisch durchgeführt zu haben (*D. R. P.* 33100; *Ch. Ztg.* **1886**, 1039), indem sie konz. schwefeldioxydhaltige Gase durch einen mit Koks gefüllten, von außen geheizten Zylinder leiteten und die entstehenden Reaktionsprodukte, bestehend aus S, SO_2 , CO, CO_2 , COS und CS_2 , durch einen zweiten, mit losen Ziegeln gefüllten, gleichfalls erhitzten Zylinder streichen ließen, worin obige gasförmige Reaktionsprodukte unter Bildung von Schwefel und Kohlendioxyd sich umsetzen: $\text{SO}_2 + 2\text{CO} = 2\text{CO}_2 + \text{S}$ (vgl. auch das *D. R. P.* 276568 von VADNER, das *A. P.* 1140310 von LAMOUREUX und RENWICK). Im *D. R. P.* 300715 will die *Agfa* die Reduktion von Schwefeldioxyd mit Kohle in einem Schachtofen vornehmen und die in den Reaktionsgasen enthaltenen Schwefelverbindungen mittels Gips, der der Beschickung gleich zugeschlagen werden kann, entfernen. Die oben erwähnte Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd hat neuerdings RIESENFELD (*J. pr. Ch.* **100**, 129 [1920]) untersucht und festgestellt, daß beim Durchleiten eines Gasgemisches von 2 Tl. CO und 1 Tl. SO_2 durch ein auf 900° erhitztes, mit Bimsstein gefülltes Quarzrohr im Endgase enthalten sind: 28,2 % S, 63,2 % CO_2 sowie noch 5,2 % SO_2 und 3,4 % CO. Es besteht also die Möglichkeit, Schwefeldioxyd durch Kohlenoxyd zu Schwefel zu reduzieren, wenn auch das Gleichgewicht sich selbst bei 900° nur träge und unvollkommen einstellt.

Die Herstellung von Schwefel aus Schwefeldioxyd, Kohlenoxyd oder Brennstoff ist im *D. R. P.* 196604 der SOCIÉTÉ ANON. METALLURG. PROCÉDÉS LAVAL beschrieben. P. S. SMITH (*A. P.* 878569, 945111, 945112) nimmt die Reduktion mit Generator- bzw. Wassergas vor; TEED, SULMANN und PICARD (*E. P.* 14628 [1911]) schlagen die gleichen Reduktionsmittel vor und leiten die Gase über erhitzte Kontaktmassen (Magnesia, Gips, Eisenoxyd). Technische Bedeutung haben diese Verfahren anscheinend nicht erlangt.

Interessant ist das sog. Thiogenverfahren der PENNSYLVANIA MANUFACTURING CO., wonach das Schwefeldioxyd des Hüttenrauches durch zerstäubtes Mineralöl bei Gegenwart eines eisenoxydhaltigen Schwefelcalciumkatalysators reduziert wird (*D. R. P.* 271002 der THIOPEN CO., s. auch *Ch. Ztg.* **1912**, Rep. 514).



Neben der direkten Reduktion des Schwefeldioxyds durch den Kohlenwasserstoff (I) findet auch noch Abscheidung von Schwefel statt (II). Das hierbei gebildete Calciumsulfid wird durch den Kohlenwasserstoff nach HI wieder regeneriert. Man soll auf diese Weise den Schwefeldioxydgehalt des Hüttenrauches auf 0,2% herabdrücken können (YOUNG, *J. Ch. I.* 1913, 293). Ein Nachteil des in einer Versuchsanlage durchgeführten Verfahrens ist die Inaktivierung der Kontaktmasse durch Flugstaub und zu hohe Temperaturen. C. SCHIFFNER (*Met. u. Erz* 11, 257 [1914]; s. auch *Ch. Ztg.* 1914, Rep. 383) hat das Verfahren geprüft und gefunden, daß es nur bei Verwendung von Gasen mit mindestens 8% SO_2 anwendbar ist. Weitere Angaben sind von A. HUTIN (Rev. des produits chem. 23, 469) über dieses Verfahren gemacht worden.

c) Darstellung aus Gips. Die Gewinnung des Schwefels aus Gips spielte in Deutschland während des Krieges eine große Rolle, da der Gips bekanntlich hier in außerordentlich großen Mengen vorkommt. Für die Schwefelgewinnung kamen wesentlich 2 Verfahren in Betracht:

a) Nach dem Verfahren der *BASF* sollte aus Anhydrit durch Reduktion direkt Schwefel in einem Ofen gewonnen werden.

β) Nach der zweiten Methode wird Gips zu Schwefelcalcium reduziert, aus diesem Schwefelwasserstoff gewonnen und dieser zu Schwefel verbrannt.

Über die Verfahren, um aus Gips Schwefeldioxyd herzustellen und dieses auf Schwefelsäure zu verarbeiten, vgl. Schwefeldioxyd, Bd. X, 157.

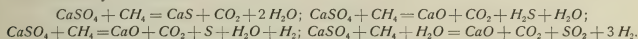
a) Direkte Gewinnung von Schwefel aus Gips nach dem Verfahren der *BASF*. Das Verfahren beruht darauf, daß man aus Gips durch Erhitzen Schwefeldioxyd herstellt und dieses durch Kohlenoxyd bzw. Kohle zu Schwefel reduziert. Die Hauptmerkmale des Verfahrens, über das sehr wenig bekannt wurde, sind anscheinend im *D. R. P.* 302 433 der *BASF* niedergelegt. Darnach beruht das Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Calciumsulfat darauf, daß man ein Gemisch von Gips mit Brennstoff und gegebenenfalls geeigneten Zuschlägen mit Luft im Schachtofen verbläst und die Schichthöhe im Ofen so hoch gestaltet, daß sich bereits beim Aufsteigen der Gase in diesen die Reduktion der anfangs entstehenden schwefeligen Säure vollziehen kann. Sofern die im Gips vorhandenen Beimengungen und die Aschenbestandteile des Kokes nicht ausreichen, um mit dem Kalk des Gipses eine leichtflüssige Schlacke zu bilden, sind entsprechende Zuschläge von kieselsäure- oder tonerdehaltigen Materialien zu machen. Der in den Reaktionsgasen enthaltene Schwefel kann ihnen durch Waschen mit Wasser, z. B. mit Hilfe von Einspritzventilatoren, entzogen werden. Die hierbei etwa im Gase verbleibenden gasförmigen Schwefelverbindungen sollen z. B. für die Herstellung von Bisulfiten Verwendung finden (vgl. auch *D. R. P.* 305 123, 301 682, 306 312, 302 471 der *BASF*). Das Verhältnis zwischen Gips, Luft und Koks wird zweckmäßig so gewählt, daß die entweichenden Gase praktisch frei von Kohlenoxyd und Sauerstoff sind. Die Schlacke kann als hydraulisches Bindemittel Verwendung finden.

Mit der im großen Stile in Neckarzimmern errichteten Anlage wurde kein günstiges Ergebnis erzielt, da die Ausbeute an Schwefel sehr gering war und große Mengen von Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Kohlenoxysulfid entstanden, die bei den in Frage kommenden gewaltigen Mengen nicht bewältigt werden konnten, so daß die Anlage abgebrochen werden mußte. Über die Aufarbeitung der Abgase vgl. auch *D. R. P.* 300 715.

Da durch die neueren Untersuchungen von RIESENFELD (s. o.) gezeigt wurde, daß das Gleichgewicht zwischen Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd sich selbst bei

900° nur langsam einstellt, so war vielleicht bei der gewählten Ofenkonstruktion den Gasen zur Umsetzung nicht genügend Zeit gelassen und vielleicht auch die Reaktionstemperatur nicht genügend hoch.

F. WEEREN, Neukölln, läßt sich im *D. R. P.* 301712 ein ähnliches Verfahren schützen wie das der *BASF*. Er reduziert in einem Gebläseschachtofen Gips unter Zusatz von kieselsäurehaltigen Flußmitteln, wobei Schwefel und eine leichtfließende schwefelsäurefreie Schlacke entstehen sollen. Die *METALLBANK UND METALLURGISCHE GESELLSCHAFT*, Frankfurt, hat ein Verfahren ausgearbeitet, wonach durch Verblasen eines Gemisches von Gips und Koks im Drehrostgenerator Schwefeldioxyd entsteht; hält man dabei die Luftzufuhr im Verhältnis zur Beschickungshöhen genügend knapp, so soll Schwefel gewonnen werden können. Die *APPARATE-VERTRIEBS-G. M. B. H.*, Berlin, schlägt vor, die Sulfate mit gereinigten Gasen oder Erdgas zu reduzieren bei Temperaturen zwischen 840 und 1050° und aus den gebildeten Sulfiden reinen Schwefelwasserstoff herzustellen unter Benutzung des bei der Reduktion entstehenden Kohlendioxyds. Eingehende Untersuchungen über die Reduktion von Gips mit Erdgas hat *RIESENFELD (J. pr. Ch. [2] 100, 146 [1920])* ausgeführt. Darnach läßt sich Gips bei Temperaturen über 1000° durch Methan zu Calciumsulfid reduzieren, wobei das entstehende Wasser auf das Sulfid weiter unter Bildung von Schwefel und Schwefeldioxyd einwirkt:



Der gleiche Autor konnte ferner zeigen, daß es gelingt, durch Überleiten von Wasserdampf über ein Gemisch von Gips und Kohle den Gesamtschwefel des Gipses auszutreiben. Beim Arbeiten bei 1200° wurde hierbei ein Gemisch von 7,1 % H_2S , 23,6 % SO_2 und 69,3 % S erhalten. Die technische Anwendung dieses Verfahrens dürfte aber, abgesehen von der Apparatur, an den großen hierfür nötigen Brennstoffmengen scheitern.

β) Aus Gips nach dessen Umwandlung in Calciumsulfid. Der zweite für die Gewinnung von Schwefel aus Gips in Betracht kommende Weg war vorgezeichnet durch die schon lange geübte Herstellung von Schwefel aus Schwerspat (s. S. 135) und das zur Gewinnung des Schwefels aus den Rückständen der *LEBLANC-Soda* (die im wesentlichen aus Calciumsulfid bestehen) ausgeübte Verfahren (s. S. 135).

Das während der Kriegszeit in den Jahren 1916–1920 von der *DEUTSCHEN CLAUS-SCHWEFEL-GES. M. B. H.*, Bernburg, und der *SULFUR G. M. B. H.*, Walbeck, durchgeführte Verfahren beruhte auf der Reduktion von Anhydrit zu Schwefelcalcium und der Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus dem Calciumsulfid mittels Magnesiumchlorids. Die Gewinnung des Schwefelcalciums nahm sich im wesentlichen das bei der Reduktion von Schwerspat schon seit langem geübte Verfahren als Muster. Der Anhydrit wird vorgebrochen, getrocknet und dann, mit getrockneter Steinkohle vermischt, in Rohrmühlen gemahlen. Das Anhydrit-Kohle-Gemisch wird kontinuierlich in einen Drehofen geführt, der mittels Steinkohlenstaubfeuerung auf die notwendige Reduktionstemperatur, etwa 1000°, gebracht wird. Das Material fällt aus dem Drehofen in Kühltrommeln und wird dann mechanisch den Verbrauchs- oder Versandstellen zugeführt.

An Reduktionskohle werden etwa 35 % und als Brennkohle 15–20 %, auf die Anhydritmenge berechnet, benötigt. Man erhält auf diese Weise ein Schwefelcalcium von rund 70 % CaS und 20 % CaO . Die unter Schwefelverlust eintretende Bildung von Calciumoxyd läßt sich beim Arbeiten im Drehofen nicht vermeiden, da bei

etwa 1000° Calciumsulfid durch Kohlendioxyd glatt in CaO und SO_2 zerlegt wird. Bessere Resultate sind zu erwarten bei der Reduktion mit Generatorgas im Schacht-ofen; die diesbezüglichen Versuche sind bis heute noch nicht zum Abschluß gelangt.

Für die Weiterverarbeitung des Calciumsulfids wurde das Verfahren nach SCHAFFNER und HELLWIG (s. Bd. VIII, 394) gewählt, welches bereits in den Achtziger-jahren bei Aufarbeitung der LEBLANC-Soda-Rückstände versucht worden war. Damals scheiterte das Verfahren daran, daß man gezwungen war, das angewendete Magnesiumchlorid wieder zu regenerieren. Bei der neuen Fabrikation kommen die Chlormagnesiumlaugen (Endlaugen) der Chlorkaliumfabrikation aus Carnallit zur Anwendung, die in reichem Maße zur Verfügung stehen, und man konnte auf die Regenerierung des Magnesiumchlorids verzichten. Die Zerlegung des Schwefel-calciums geschieht in großen, etwa 40 cbm fassenden, liegenden Rührwerkskesseln;



Abb. 64.
Mischanlage
für Schwefel-
wasserstoff
und Luft.

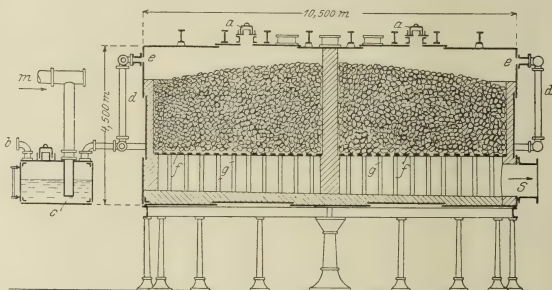


Abb. 65. CLAUS-Ofen. a Sicherheitsverschlüsse; b Mischgasaustritt; c Wasser-
verschlussskasten; d Zuleitung zum Ofen; e Gaseintritt; f Sieb für den Bauxit;
g Ziegel; m Zuführung des Mischgases; s Austritt der Abgase und des Schwefels.

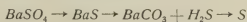
die Abspaltung des Schwefelwasserstoffs erfolgt beim Einleiten von Dampf. Die Hauptentwicklung findet bei etwa 70° statt; jedoch muß die ganze Masse dann noch längere Zeit im Kochen erhalten werden, um den Schwefelwasserstoff bis auf geringe Spuren aus der Flüssigkeit auszutreiben. Der Schwefelwasserstoff wird abgekühlt, um mitgehende Brüden niederzuschlagen, und dann in einen Gasbehälter geleitet. Aus diesem geht er nach einer Mischanlage (Abb. 64), wo die zu seiner Oxydation notwendige Luftmenge zugeblasen wird. Luft wird bei l eingeblasen, Schwefelwasserstoff bei s zugeführt; die Mischung erfolgt durch die Schnecke, und das Mischgas strömt bei m aus. Die Verbrennung des Mischgases erfolgt in dem in Abb. 65 dargestellten CLAUS-Ofen (s. auch Bd. I, 381). Das Mischgas wird von oben nach unten durch 4 große Kontaktöfen (CLAUS-Öfen) geführt, wo eine flammenlose Verbrennung des Schwefelwasserstoffs stattfindet, so daß der Schwefel sich abscheidet. Die Kontaktmasse besteht nach dem Verfahren der CHEMISCHEN FABRIK RHENANIA und PROJAHN (D. R. P. 173 239) aus Bauxit; sie wirkt besser als Eisenoxyd, und es gelang damit, den Schwefelverlust in den Abgasen, der 43–45 g pro cbm betrug, auf 19–22 g pro cbm herabzusetzen.

Der abgeschiedene Schwefel läuft in flüssigem Zustande in eine Vorlage. Er wird von Zeit zu Zeit in Kühlpfannen abgelassen, wo er erstarrt und dann wieder ausgebrochen wird. Der so gewonnene Schwefel ist von höchster Reinheit, im Durchschnitt 99,95 % ig. Die Abgase aus den Kontaktöfen, im wesentlichen der Stickstoff der Verbrennungsluft und Wasserdampf, werden in Staubkammern geleitet, wo sie sich abkühlen und noch Schwefel abscheiden; von dort gehen sie durch einen Fuchs zum Schornstein. Die Abgase enthalten immer noch gewisse Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd, da die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs in den Kontaktöfen nicht quantitativ vor sich geht und eigentlich folgende Reaktionen sich abspielen: $H_2S + O = H_2O + S$; $3S + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_2S + SO_2$, davon ist die zweite umkehrbar. Über die Vorschläge zur Absorption der Schwefelverbindungen in den Austrittsgasen der CLAUS-Öfen s. LUNGE, Handbuch der Soda-industrie 1909, 832. Die in den Rührwerken zurückbleibenden flüssigen Rückstände bestehen aus Chlorcalciumlauge, in der die Verunreinigungen des Schwefelcalciums und das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd suspendiert sind. Aus den Rührwerken werden die Rückstände mittels Druckluft in Erdbecken gedrückt, wo die Abklärung stattfindet. Die Chlorcalciumlauge kommt in die Vorflut zur Ableitung.

Durch die Notwendigkeit, im Kriege große Massen zu produzieren, blieb die weitere Durchführung des Verfahrens zwecks Verbesserung der Ausbeuten und Gewinnung von Nebenprodukten im Versuchsstadium stecken. Die von der DEUTSCHEN CLAUS-SCHWEFEL-GES., Bernburg, und von der SULFUR G. M. B. H., Walbeck, errichteten Betriebe, die während des Krieges etwa 26 000 t Schwefel produzierten, wurden daher infolge ungünstiger wirtschaftlicher Verhältnisse vorläufig stillgelegt. Die Wiederaufnahme des Betriebs unter Ausnutzung aller technischen Fortschritte erscheint nicht ausgeschlossen. Die Möglichkeiten der besseren Rentabilität liegen in der Verbesserung des Reduktionsprozesses, der Gewinnung reiner Magnesia und der Ausnutzung des in den Abgasen enthaltenen Schwefels.

d) Darstellung aus Sodarückständen. Die hierfür in Betracht kommenden Methoden sind unter Natriumcarbonat (Bd. VIII, 393) abgehandelt. Während in England nach dem daselbst ausgeübten CHANCE-CLAUS-Verfahren etwa 35 000 t Schwefel jährlich gewonnen wurden, belief sich die Produktion der RHENANIA, Stolberg, die als einzige deutsche Fabrik das Verfahren ausübte, auf etwa 2500–3000 t jährlich. Die RHENANIA benutzt zur Füllung des CLAUS-Ofens Bauxit; vgl. auch die oben (S. 134) gemachten Angaben über den Betrieb der Öfen.

e) Darstellung aus Schwerspat. Eine weitere Quelle für Schwefel bildet der Schwerspat. Die Gewinnung geschieht hier im Zusammenhange mit der Herstellung von Bariumcarbonat, wobei Schwefel bis vor dem Kriege als Nebenprodukt galt. Die Gewinnung erfolgt nach folgendem Schema:



Schwerspat wird im Drehofen zu Bariumsulfid (Bd. II, 182) reduziert. Dieses wird in den Bd. VIII, 389, Abb. 128, beschriebenen Laugeapparaten mit heißem Wasser ausgelaugt und die geklärte, Ätzbaryt und Bariumsulfhydrat enthaltende Lauge in Carbonisatoren (Bd. VIII, 395, Abb. 131), die gleichfalls aus der LEBLANC-Soda-Industrie übernommen sind, mit natürlichem Kohlendioxyd zersetzt. Das ausgefällte Bariumcarbonat wird vom Wasser durch Filterpressen oder in Klärteichen abgetrennt und getrocknet. Der entweichende Schwefelwasserstoff, der nahezu 100 % ig ist, soweit man nicht aus bestimmten Gründen einen größeren Kohlendioxydüberschuß verwendet, wird zuerst in Gasbehältern gesammelt und dann in

CLAUS-Öfen zu Schwefel verbrannt (s. S. 134). In Deutschland stellte die CHEMISCHE FABRIK HÖNNINGEN, jetzt RHENANIA, Hönningen a. Rh., etwa 3000 t Schwefel jährlich nach dieser Methode her, während die CHEMISCHE FABRIK HASPE, Haspe (Westfalen), die gleichfalls nach dieser Methode arbeitet, den Schwefelwasserstoff zu Schwefeldioxyd verbrennt und dieses in Schwefelsäure verwandelt.

f) Die Gewinnung von Schwefel aus Sulfiten und Thiosulfaten hat ein gewisses Interesse wegen der Regenerierung von Schwefel aus den thiosulfathaltigen Ablaugen, die bei der Herstellung von Schwefelfarbstoffen entstehen. Die *Agfa* (Bd. VIII, 473), behandelt die Laugen mit Schwefeldioxyd: $2Na_2S_2O_3 + SO_2 = 2Na_2SO_4 + 3S$. Nach ihrem D. R. P. 295 859 kann die Umsetzung auch mit Schwefelsäure bzw. Natriumbisulfat vorgenommen werden: $3Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + 4S + H_2O$. (vgl. auch D. R. P. 302 039). *Bayer* (D. R. P. 264 920) erhitzt Gemische von Bisulfit und Sulfit: $2NaHSO_3 + Na_2SO_3 = 2Na_2SO_4 + S + H_2O$.

g) Darstellung aus industriellen Gasen. Beim Erhitzen der Steinkohle geht der in ihr zum Teil als Schwefelkies enthaltene Schwefel etwa zur Hälfte in das Gas über, während der Rest beim Koks verbleibt (Bd. VII, 576). Die flüchtigen Schwefelverbindungen bestehen der Hauptsache nach aus Schwefelwasserstoff nebst geringen Mengen von Schwefelkohlenstoff und anderen organischen Schwefelverbindungen (Bd. VII, 591). Die zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs in der Leuchtgasindustrie benutzten Methoden unter Verwendung von eisenhydroxydhaltigen Massen sind Bd. VII, 591 beschrieben.

Der Schwefelwasserstoff des Leuchtgases wird hierbei in Schwefel umgewandelt, und dieser kann der ausgebrauchten Reinigungsmasse, die bis zu 60 % S enthält, durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff (Bd. III, 614), Benzol (Gas World 23, 643 [1895]), Trichloräthylen, bei 250° siedendem Petroleum (MAYBLUH, D. R. P. 148 124) oder Dichlorbenzol (Bd. II, 370) entzogen werden. Der auf diese Weise gewonnene Schwefel ist meist durch teerige Substanzen dunkel gefärbt, und deshalb wird die Gasmasse gewöhnlich direkt durch Röstung auf Schwefeldioxyd bzw. Schwefelsäure verarbeitet. Über die zur Reinigung vorgeschlagenen Methoden s. BÉCIGNEUL (D. R. P. 178 020), CHEM. FABRIK PHÖNIX, ROHLER & CO. (D. R. P. 182 820).

Während die Gewinnung des im Leuchtgas enthaltenen Schwefels technisch in befriedigender Weise gelöst ist, fehlt es an technisch brauchbaren Methoden, um den in bedeutend größeren Mengen anfallenden Kokereigasen (s. Bd. VII, 89) ihren Schwefel zu entziehen. Die Eisenhydroxydreiniger der Leuchtgasindustrie sind zu unförmig und zu teuer für die Kokerei, und infolgedessen wird den Kokereigasen nur das Ammoniak entzogen, während der Schwefelwasserstoff im Gase verbleibt und mit ihm verbrannt wird, wodurch sein Schwefelgehalt für die Volkswirtschaft entzogen wird. SANDER (*Ch. Ztg.* 41, 657 [1917]) hat berechnet, daß in Deutschland auf diese Weise 130 000 t Schwefel verloren gehen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, den Schwefel der Kokerei- und Generatorgase nutzbar zu machen. Insbesondere gingen die Bestrebungen dahin, den Schwefelwasserstoff zur Bindung des Ammoniaks zu verwerten. Die hierfür vorgeschlagenen Verfahren von BURKHEISER und von FELD sind Bd. I, 412 beschrieben. Über neuere Untersuchungen über das FELD-Verfahren s. SANDER, *Ch. Ztg.* 41, 657 [1917] und insbesondere F. RASCHIG, *Z. angew. Ch.* 33, 1, 260 [1920]. Über andere Vorschläge, denen die bekannte Reaktion $2H_2S + SO_2 = 2S + 2H_2O$ zugrunde liegt und die alle ohne technische Bedeutung sind, vgl. LUNGES Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1916, I, 42 sowie die D. R. P. 303 233 und 309 159. Der BASF ist es anscheinend neuerdings gelungen, die Entschwefelung des Generator- bzw. Wassergases technisch durchzuführen, indem

sie in ihrem Ammoniakwerk Leuna aus den Gasen durch Überleiten über eine Kontaktmasse täglich einige t Schwefel gewinnt.

Über die Ergebnisse der von J. PINTSCH, H. STRACHE und H. HILLER im *D. R. P.* 283 601 angegebenen Methode der Entschwefelung von Destillationsgasen mittels heißer Ferrisulfatlösung und Wiederoxydation der reduzierten Lösung durch Einblasen von Luft liegen keine Berichte in der Literatur vor. Das gleiche gilt von den in den *D. R. P.* 299 163, 302 292, 302 555 und 331 322 niedergelegten Verfahren der *BASF*, wonach die Oxydation mit Eisen-Sauerstoff-Verbindungen bei Gegenwart von Alkalien vorgenommen wird und die entstandenen Ferroverbindungen durch Einblasen von Luft oxydiert werden; vgl. auch das erloschene *D. R. P.* 181 063 der GEWERKSCHAFT MESSEL, wonach die Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch Eisensalze bei Gegenwart von Milchsäure vorgenommen werden soll. Nach dem *D. R. P.* 296 466 von J. BEHRENS soll der in den rohen Destillationsgasen enthaltene Schwefelwasserstoff sowie Cyanwasserstoff von Holzkohle absorbiert werden. Durch darauffolgendes Erhitzen werden dann die Gase in konzentrierterer Form ausgetrieben und nach bekannten Methoden verarbeitet.

Vielleicht gelingt es nach dem im *D. R. P.* 303 862 von *Bayer* beschriebenen Verfahren, den Destillationsgasen ihren Schwefel auf ökonomische Art zu entziehen. Nach diesem Patent (s. auch *E. P.* 153 297 [1920]; *Ch. Ztrbl.* 1921, II, 294) soll poröse Kohle die Eigenschaft haben, aus einem Gemisch von schwefelwasserstoffhaltigem Leuchtgas und der berechneten Menge Luft Schwefel abzuscheiden. Die Oxydation erfolgt also ähnlich wie bei dem *CLAUS*-Verfahren (s. S. 134), nur bei viel niedriger Temperatur und ohne Bildung von Schwefeldioxyd. Nach den Angaben von A. ENGELHARDT (*Z. angew. Ch.* 34, 219 und besonders 34, 293 [1921]) kann zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs auch Schwefeldioxyd benutzt werden, und bei Gasen, die nur 3–10 g H_2S im l enthalten, werden zweckmäßig kleine Mengen von Ammoniak als Oxydationskatalysator zugesetzt. Die Kohle kann aus dem Rohgas mehr als 100% ihres Gewichts an Schwefel aufnehmen. Die Gewinnung des Schwefels aus der mit Schwefel beladenen Kohle kann durch Ausschmelzen mit Dampf oder heißen Gasen, Abrösten oder Extraktion mit Lösungsmitteln, insbesondere chlorierten Kohlenwasserstoffen (vgl. auch *D. R. P.* 337 059, *Bayer*), erfolgen.

Ein ähnliches Verfahren beschreibt W. SCHUMACHER im *D. R. P.* 331 287, wonach der Schwefelwasserstoff der Generator- und Koksofengase zu Schwefel bzw. Schwefeloxyden dadurch oxydiert werden soll, daß man die Gase mit der entsprechenden Menge Luft mischt und sie über erwärmte Kohle leitet, wobei die Umsetzung unter 100° ohne Feuererscheinung stattfinden soll.

Reinigen des rohen Schwefels und Handelsformen. Eine Reinigung des rohen Schwefels durch Destillation ist nur bei dem aus Schwefelerden gewonnenen Schwefel notwendig, also in erster Linie bei dem sizilianischen Schwefel. Der nach dem *FRASCH*-Verfahren gewonnene amerikanische Rohschwefel bedarf keiner weiteren Reinigung; denn er enthält 99,6% S, und auch das nach dem *CHANCE-CLAUS*-Verfahren gewonnene Produkt enthält 99,95% S.

Der sizilianische Handelsschwefel enthält als Verunreinigungen Sand und selten bituminöse Bestandteile. Seine Farbe schwankt daher von bernsteingelb (2% Asche) bis zu der 5% Asche enthaltenden, braunen, dritten Sorte. In Italien wird der Schwefel meist nur geläutert, u. zw. geschieht dieses Umschmelzen in gußeisernen Zylindern mittels überhitzten Wasserdampfes. Die eigentliche Raffination durch Destillation findet meist in Marseille statt. Hierbei wird auf Stangenschwefel und besonders

auf Schwefelblumen gearbeitet. Stangenschwefel ist destillierter Schwefel, der in flüssigem Zustande in konische, mit Wasser befeuchtete Holzformen gegossen ist und in ihnen krystallinisch erstarrt; er ist von rein hellgelber Farbe und völlig in Schwefelkohlenstoff löslich.

Schwefelblumen oder Schwefelblüte entstehen durch Kondensation von Schwefeldämpfen. Sie bestehen aus einem Gemisch von krystallinischem, in Schwefelkohlenstoff löslichem Schwefel und amorphem in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel. Nach POMERGUE (*Ch. Ztg.* **29**, Rep. 19 [1905]) sowie NAYER (*Ch. Ztrbl.* **1920**, I, 105) soll obige Bezeichnung nur auf Handelsprodukte angewendet werden, die im frischen Zustande wenigstens 33 % in Schwefelkohlenstoff Unlösliches enthalten.

Die erste Anlage zur Destillation von Rohschwefel und Gewinnung von Schwefelblumen wurde 1805 von MICHAEL in Marseille erbaut. Sie bestand aus einer gußeisernen, etwa 500 kg Schwefel fassenden Muffel und einer sich anschließenden großen gemauerten Kühlkammer von 100 cbm Inhalt, in der sich die Schwefeldämpfe kondensierten. Das Prinzip ist auch später beibehalten worden, und die von FEISSAT und PARRY-SIGNORET, LAMY eingeführten Abänderungen bezweckten nur eine bessere Wärmeausnutzung des Brennstoffs durch Verwendung der Abhitze der Feuerung zum Erhitzen eines Speisekessels für die Retorten, wodurch der Betrieb zu einem kontinuierlichen gestaltet wurde. Auch die Form der Retorten wurde im Laufe der Zeit modifiziert und ihnen durch DÉJARDIN sowie BAILLY eine linsenförmige Bauart gegeben. Die Feuergase umspülten zuerst den oberen, niedrig gehaltenen Teil der Retorte, erhitzen dann den unteren Teil und schließlich den zur Aufnahme des Rohschwefels dienenden Vorwärmer; 2 derartige Retorten speisten eine Kühlkammer von etwa 300 cbm. In 4 Chargen zu je 600 kg Rohschwefel unter Verwendung von etwa 500 kg Steinkohle wurden in 24 Stunden 4800 kg Schwefel raffiniert, wobei fast schwefelfreie Rückstände erhalten wurden. Der Verlust an Schwefel betrug nur 0,73 % unter Verwendung von 98,5 % igem Rohschwefel.

Will man auf Schwefelblumen arbeiten, so muß die Destillation langsam vorgenommen und dafür gesorgt werden, daß die Temperatur in den Kammern möglichst niedrig, auf alle Fälle unter 112° bleibt. Man kann unter Benutzung der gleichen Apparate in 24 Stunden nur etwa $\frac{1}{4}$ der Rohschwefelmenge auf Schwefelblumen verarbeiten; gewöhnlich benutzt man Kammern von 600 cbm Inhalt, also von doppelter Größe, die eine tägliche Produktion von 2400 kg Schwefelblumen gestatten. Die Kammern werden ausgeräumt, wenn die auf dem Boden der Kammern befindliche Schicht Schwefelblumen eine Höhe von 50–60 cm erreicht haben. Auch bei vorsichtiger Destillation ist die Bildung von geschmolzenem Schwefel natürlich nicht zu umgehen, er setzt sich auf der Kammersohle in der Nähe des Eintritts der Retorte an (candi, hartgewordener Schwefel) und wird auf Stangenschwefel verarbeitet oder direkt verwendet.

Verzichtet man auf die Herstellung von Schwefelblumen, so können die Kammern in Wegfall kommen und die Destillationsblase mit dem Auffangegefäß durch ein 2 m langes Knierohr von etwa 1 m Durchmesser verbunden werden, das als Luftkühler wirkt. Die Zuführung des Rohschwefels erfolgte durch ein in die Blase eingeführtes, in den geschmolzenen Schwefel eintauchendes Trichterrohr, das mittels einer langen Eisenstange verschlossen werden kann. Diese Einrichtung war in deutschen Fabriken in Gebrauch.

Rebschwefel ist Schwefel, der im Weinbau verwendet wird, u. zw. kommt unter dieser Bezeichnung sowohl sublimierter Schwefel, Schwefelblumen, als auch feinst gemahlener, raffinierter, italienischer bzw. amerikanischer Rohschwefel in

den Handel. Über die Herstellung des Rebschwefels hat uns Herr Dipl.-Ing. BAUER folgende Angaben gemacht.

Mahleinrichtungen. Am meisten Verbreitung hatte früher der Kollergang gefunden, besonders als noch keine so hohen Anforderungen an die Feinheit des Rebschwefels gestellt waren. Das Mahlprodukt des Kollergangs wird durch Sichtmaschinen wie Zylinder-Prismensiebe oder Plansichter, die mit Seidengaze bespannt sind, geleitet. Das Feinprodukt fängt man in Säcken oder Fässern auf, das Grobe läuft zum Kollergang zurück. Wegen der geringen Umdrehungszahlen ist diese Einrichtung verhältnismäßig wenig feuergefährlich. Bei sehr hoher Feinheit dagegen geht die Leistung stark zurück, und es verschmieren die Siebvorrichtungen leicht.

An Stelle von Kollergängen finden auch Trommeln und Kugelmöhlen Verwendung, bei denen vor allem im Gegensatz zu den Kollergängen fast staubfrei gearbeitet werden kann. Dafür aber sind diese Einrichtungen sehr feuergefährlich, wenn nicht der Zutritt von Luft möglichst vermieden wird, was sich z. B. durch Einleiten von inertem Gas in den Arbeitsprozeß erreichen läßt. Bei den schnelllaufenden Maschinen, wo einerseits mit einer hohen Erwärmung des Mahlgutes zu rechnen ist, andererseits durch eingedrungene Fremdkörper leicht Funken hervorgerufen werden, wird durchweg mit inertem Gasen gearbeitet. Als Schnellläufer kommen in Betracht: Schlagkreuzmühlen, Desintegratoren (s. Zerkleinervorrichtungen), schnelllaufende Mahlgänge mit horizontalen Scheiben (2000–3000 Umdrehungen in der Minute) und eine ganze Reihe Spezialkonstruktionen italienischer und amerikanischer Bauart. Die Sichtung des Mahlgutes bei diesen Maschinen erfolgt durch Windsichter, die mit den Mahlvorrichtungen eine in sich geschlossene Apparatur bilden, innerhalb deren der Gasstrom, meist Kohlendioxyd, zirkuliert.

Analytisches. Der sizilianische Rohschwefel kommt in Broten von etwa 30 kg in den Handel, die infolge ihrer Sprödigkeit gewöhnlich auf dem Transport zerbrochen sind. Die beste Sorte („firsts“, „prima Lercara“ oder „prima Licata“) besteht aus großen, glänzenden, bernsteingelben Stücken. Die zweite Sorte („seconds“, „seconda vantaggiata“) ist nicht so glänzend, aber noch schön gelb. Die Hauptmenge geht im Handel als dritte Sorte („third“, „terza vantaggiata“); sie hat eine matte Farbe und ist nicht mehr ganz reingelb, enthält aber oft nur $\frac{1}{2}\%$ und selten über 2% Asche, ausnahmsweise 4% und darüber. Die vierte Qualität ist graugelb und kann große Mengen (bis 25%) erdiger Substanzen enthalten. „Zolfo ventilato“ ist gemahlener, durch einen Luftstrom fortgeblasener und dadurch in feinsten Zerteilung erhaltener Schwefel (Rebschwefel). Arsen und Selen sind im sizilianischen Schwefel so gut wie gar nicht enthalten, sondern nur in den aus Pyriten hergestellten Sorten, die sich aber nicht mehr im Handel vorfinden. Der amerikanische Louisiana-Schwefel kommt in Brocken in den Handel und enthält 99,6% S.

Die chemische Prüfung des Schwefels erstreckt sich auf die Bestimmung der Asche, der Feuchtigkeit nach den hierfür üblichen Methoden. Über die Bestimmung von Arsen, Selen und Eisen vgl. *Lunge-Berl* 1, 316. Schwefelblumen sind nicht so rein wie Stangenschwefel und enthalten, wenn sie nicht besonders ausgewaschen sind, geringe Mengen von schwefliger Säure und Schwefelsäure, auf die man nach bekannten Methoden prüft. Für die Verwendung für Schwarzpulver und für Feuerwerksätze muß der Schwefel vollständig säurefrei sein.

Wichtig ist bei der Untersuchung des Rebschwefels die Bestimmung des Feinheitsgrades. Dies geschieht mittels des Sulfurimeters von CHANCEL. Dieses besteht aus einem mit Glasstöpsel versehenen, einseitig geschlossenen, kalibrierten Rohr von etwa 329 mm Länge und 12,68 mm innerer Weite (H. FRESNIUS und P. BECK, *Z. anal. Ch.* 42, 21 [1903]). Zur Untersuchung wird der gepulverte Schwefel in dem Rohr mit Äther geschüttelt. Die Höhe der beim Absetzen entstehenden Schicht steht im Verhältnis zur Feinheit der Mahlung, die in Graden CHANCEL direkt abgelesen werden kann. Gewöhnlicher gemahlener Schwefel zeigt 50–55°, feinere Qualitäten 70–75°, Zolfo ventilato 90–95°. Rebschwefel soll mindestens 75° haben.

Zur Bestimmung des sublimierten Schwefels kann man ebenfalls das Sulfurimeter benutzen, indem man Schwefelkohlenstoff an Stelle von Äther anwendet. Der gewöhnliche gemahlene Schwefel ist in Schwefelkohlenstoff völlig löslich, während der sublimierte einen Absatz von amorphem Schwefel hinterläßt, dessen Volumen zwischen 24 und 40° CHANCEL schwankt.

Gasschwefel ist die Bezeichnung für den in der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse enthaltenen Schwefel. Die von Ammoniumsalsen und Cyanverbindungen befreite Gasreinigungsmasse (Bd. III, 614) enthält meist über 50% freien Schwefel, daneben Eisenoxyd, Sägespäne, teerige Substanzen, Kalk. Letzterer bindet bei der Verbrennung der Masse zu Schwefeldioxyd einen Teil des Schwefels, und man bestimmt daher für gewöhnlich nur den verwertbaren Teil des Schwefels. Dies erfolgte durch Verbrennen im Sauerstoffstrom, Oxydation des gebildeten Schwefeldioxyds zu Schwefelsäure mittels Hypobromits oder Wasserstoffsperoxyds und Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure. Über die Ausführung dieser von ZULKOWSKY (*Dingler* 241, 52 [1881]), PFEIFFER (*J. G.* 48, 977 [1905]) vorgeschlagenen Methoden s. auch *Lunge-Berl* 1, 320.

Anwendung. Ein großer Teil des Schwefels dürfte zurzeit in Europa als Rebschwefel zum Bestäuben der Weinstöcke zur Beseitigung der Traubenkrankheit Verwendung finden. Frankreich verbraucht hierfür allein 90 000 t. Sehr große Mengen von Schwefel werden in der Sulfitzellstofffabrikation (Bd. VIII, 464) zur Herstellung des Schwefeldioxyds für die Sulfitlauge benutzt. Hierzu dient auch öfters die ausgebrauchte, etwa 50–60% Schwefel enthaltende Gasreinigungsmasse. Die Verwendung von Schwefel zur Herstellung von Schwefelsäure ist durch Verwendung der

Pyrite wohl stark zurückgegangen. Infolge der gewaltigen Entwicklung der amerikanischen Schwefelindustrie besonders während des Krieges ist man aber in Amerika anscheinend wieder auf den Schwefel für die Bereitung von Schwefelsäure zurückgekommen. Schwefel dient ferner in immer steigenden Mengen zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff, der besonders für Viscoseseide (Bd. VII, 332) sowie zur Schädlingsbekämpfung ausgedehnte Verwendung findet. Desgleichen benötigt auch die Kautschukindustrie (Bd. VI, 703) größere Mengen von Schwefel für die Vulkanisation. Dagegen ist der Gebrauch von Schwefel für die Herstellung von Schwarzpulver (Bd. V, 71) in der Abnahme begriffen, desgleichen seine Verwendung für Zündhölzer, Feuerwerkskörper etc. Für anorganische Farben, besonders für Ultramarin und Zinnober (Bd. IX, 364), sowie zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen (Bd. X, 174) wird Schwefel verwendet. Das Schwefeldioxyd, das zum Bleichen von Gelatine (Bd. VI, 43), zum Schwefeln des Hopfens und der Weinfässer, zum Bleichen und Entflecken von Wolle und Seide (Bd. II, 669) gebraucht wird, dürfte meist durch Verbrennen von Schwefel hergestellt werden. Auch für Raumdeseinfektion (Bd. III, 689) und zur Vertilgung von Ungeziefer (s. Schädlingsbekämpfung, Bd. X, 57) wird Schwefel bzw. Schwefelkohlenstoff verbrannt. Schwefel dient endlich zur Herstellung von Chlorschwefel (Bd. X, 142), Schwefelleber (Bd. X, 192, 325) für Schwefel-eisen, Schwefelkupfer, für Kitte (Bd. VII, 15), in der Medizin (Schwefelsalben, Schwefelmilch etc.).

Wirtschaftliches. Bis zum Jahre 1830 sollen in Sizilien etwa 2 Million. *t* und von da bis 1869 weitere 4 Million. *t* Schwefel gewonnen worden sein. 1870 betrug die jährliche Produktion etwa 200000 *t* und stieg innerhalb der nächsten 20 Jahre auf 370000 *t*. Als im Jahre 1895 der Schwefelpreis in Sizilien auf 55 Lire pro *t* gesunken war und damit seinen niedrigsten Stand erreicht hat, wurde die ANGLO SICILIAN SULPHUR COMP. gebildet, um die Schwefelindustrie zu sanieren. Durch Trustbildung wurde die Produktion eingeschränkt und der Schwefelpreis auf 78 Lire pro *t* erhöht. An diesem Abkommen waren auch die englischen Produzenten von Schwefel, die nach dem CHANCE-CLAUS-Verfahren (s. S. 134) arbeiteten, interessiert, da bei dem niedrigen Preis von 55 Lire die Schwefelregenerierung sich nicht mehr rentierte. Die englische Produktion durfte nach dem Abkommen nicht über 40000 *t* pro Jahr betragen.

Ausfuhr von Schwefel aus Sizilien in *t*.

Jahr	Italien (Kontinent)	Frankreich	Deutschland	Ver. Staaten von Amerika	England	Insgesamt	Wert in Millionen Lire
1900 . . .	85 210	98 455	30 549	147 094	19 923	521 497	—
1902 . . .	45 603	67 249	25 906	168 919	25 477	467 319	—
1904 . . .	79 619	103 042	31 613	100 680	18 108	475 745	—
1905 . . .	99 633	96 170	28 319	70 332	18 847	456 260	—
1906 . . .	79 519	67 566	34 967	41 283	20 883	387 432	—
1908 . . .	90 551	93 829	30 399	18 004	20 119	337 566	—
1910 . . .	63 200	93 230	30 230	12 060	19 085	396 160	35,46
1912 . . .	78 954	112 897	28 869	7 125	20 764	447 638	—
1913 . . .	82 348	71 852	31 042	10 288	16 052	414 330	37,16
1914 . . .	97 170	60 773	18 826	14 077	12 991	338 445	28,33
1915 . . .	118 332	95 405	981	20 544	36 321	359 686	35,75
1916 . . .	76 540	107 311	—	920	69 172	397 073	58,40
1917 . . .	—	—	—	—	—	118 000	47,04
1918 . . .	—	—	—	—	—	192 000	76,92

Im Jahre 1904 begann der Export nach Amerika nachzulassen; 1905 erschien die erste Schiffsladung von 3000 *t* Louisiana-Schwefel in Marseille (LUNGE, *Z. angew. Ch.* 1905, 1010), und jetzt begann der Abstieg der sizilianischen Schwefelindustrie. 1907 war in Sizilien bereits ein Vorrat von 600000 *t* Schwefel (*Ch. Ind.* 1909, 58), und in Marseille wurde amerikanischer Schwefel zu 65 Lire pro *t* verkauft, während sizilianischer Schwefel 100 Lire kostete. Dazu kam noch, daß der Schwefelkies immer mehr zur Herstellung von Schwefelsäure herangezogen wurde und den Schwefel verdrängte. Schwere Krisen brachen über die italienische Schwefelindustrie herein, und die italienische Regierung mußte wiederholt (1906, 1910, 1916) Maßregeln zu ihrem Schutz ergreifen. Durch den Krieg wurde der Export lahmgelegt und die Gewinnungskosten außerordentlich gesteigert. Der sizilianischen Industrie kamen da die großen Vorräte sehr zu statten, die 1919 auf 136000 *t* herab-

gegangen sind. Vorschläge, ein Einheitsverkaufsprodukt mit 50% S, das also dem Schwefelkies in bezug auf den Schwefelgehalt gleichwertig gewesen wäre, auf den Markt zu bringen, fanden bei der Industrie keinen Anklang. Obwohl ein Abkommen zwischen den italienischen und amerikanischen Produzenten über die Verteilung des Weltschwefelmarktes besteht, nimmt der Export an amerikanischem Schwefel stetig zu.

Schwefelproduktion der Erde in t¹.

Jahr	Österreich-Ungarn	Chile	Frankreich	Deutschland	Griechenland	Italien	Japan	Spanien	Vereinigte Staaten	Insgesamt
1890	100	—	4 300	1 915	1700	369 239	26 353	3 005	—	—
1895	932	—	4 213	2 061	1480	370 766	15 557	2 231	1 676	398 916
1896	781	940	9 720	2 263	1540	426 353	12 540	1 800	3 861	459 798
1897	642	664	10 723	2 317	385	496 658	12 013	3 500	1 717	528 592
1898	589	1256	9 818	1 954	135	502 351	10 339	3 100	2 770	532 312
1899	671	989	11 744	1 663	1150	563 697	10 241	1 100	1 590	592 290
1900	985	2472	11 551	1 445	891	544 119	14 439	750	4 630	581 282
1901	5 048	2516	6 836	963	2336	563 096	16 548	610	6 977	604 930
1902	3 826	2636	8 021	487	1391	510 333	18 287	450	7 565	552 996
1903	4 610	3560	7 375	219	1266	553 751	22 914	1 680	35 660	631 035
1904	6 431	3594	5 447	209	1225	527 563	25 587	605	196 588	767 249
1905	8 542	3470	4 637	205	1126	568 927	24 652	610	218 440	830 609
1906	15 258	4598	2 713	178	1000	499 814	27 589	700	298 704	845 956
1907	24 199	2905	2 000	176	1000	426 972	33 329	3 612	312 731	801 911
1908	17 429	2705	2 189	811 ³	1000	455 312	33 419	13 872	312 700	829 437
1909	12 856	4508	2 900	1 185 ³	1000	435 060	36 317	21 700	303 000	817 608
1910	15 976	—	2 641	1 272 ³	1000	430 360	43 155	30 113	259 699	—
1911	—	—	1 200	1 251 ³	—	414 671	50 274	40 662	246 300	—
1912	—	—	—	—	—	389 451	55 005	42 344	308 530	820 000
1913	—	—	—	—	—	386 310	59 481	62 653	316 783	810 000
1914	—	—	—	—	—	338 344	59 850	—	333 095	863 000
1915	—	—	—	—	—	318 220	61 405	28 937	400 430	—
1916	—	—	—	2 500 ⁴	—	232 870	92 677	46 923	430 333 ² (800 000)	—
1917	—	—	—	11 247 ⁴	—	177 250	100 000	—	470 065 (1 000 000)	etwa 1 550 000
1918	—	—	—	14 375 ⁴	—	174 393	64 711	—	(1 200 000)	—
1919	—	—	—	—	—	149 628 ⁵	—	—	(900 000)	—

Die Schwefelgewinnung der Vereinigten Staaten setzte, wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, im ersten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts mächtig ein, als man die Lager in Louisiana und Texas nach dem FRASCH-Verfahren ausbeutete. Aber so bedeutend auch der Fortschritt vor dem Kriege war, er wurde doch noch weit übertroffen von der beispiellosen Entwicklung der amerikanischen Schwefelgewinnung während des Krieges. Besonders seitdem die amerikanische Bundesregierung die kriegswichtige Erzeugung leitete. Es gelang, die amerikanische Produktion auf mehr als das 4fache der Vorkriegszeit zu bringen. Mehr als die Hälfte dieses Schwefels wurde auf Schwefelsäure verarbeitet. 1917 führte Amerika schon 153 000 t Schwefel aus. Der amerikanische Schwefelmarkt wurde von der FREEPORT SULPHUR Co. in Texas und der UNION SULPHUR Co. in Louisiana kontrolliert; letztere Gesellschaft hat auch in Europa, besonders in Marseille, große Anlagen zur Herstellung von Rebschwefel. Die SOUTHERN SULPHUR Co. soll ein Schwefellager von 600 000 000 t (größtes der Welt) besitzen.

Von der Weltschwefelerzeugung der Jahre 1905 und 1917 entfielen auf die Gewinnungsländer folgende Sätze:

	1905	1917
Vereinigte Staaten von Amerika . . .	23 %	77 %
Italien	72 %	14 %
Japan	3 %	6 %
Sonstige Länder	2 %	3 %

Der Verbrauch an Schwefel in Deutschland betrug vor dem Kriege etwa 40 000–50 000 t, wovon etwa $\frac{1}{8}$ – $\frac{1}{10}$ aus Schwerspat bzw. Sodarückständen gewonnen wurde.

¹ Nach Mineral Industry 1912, 682 und P. KRUSCH, Erzlagertstätten und Weltmontanstatistik, Stuttgart 1921.

² Die eingeklammerten Zahlen sind dem Internationalen Handbuch der Weltwirtschaftschemie 1913/14–1919/20 von W. A. DYES, Bd. I, Ausgabe D, Wittenberg 1921, entnommen und dürften wahrscheinlich den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen.

³ Anscheinend Schwefel aus Sodarückständen.

⁴ Schwefel aus Sodarückständen, Gips und Schwerspat.

⁵ Bis Ende Dezember.

Literatur: A. BARBAGLIA, Die Schwefelindustrie Siziliens in A. W. HOFMANN'S Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie. Braunschweig 1875. — G. CAGNI, Miniere di Zolfo in Italia. Milano 1903. — G. LUNGE, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation I, 1916. — G. BORCHERT, Gewinnung und weltwirtschaftliche Bedeutung des Schwefels, Echo Continental, Mai 1920.

F. Hönigsberger, O. Kaselitz und F. Ullmann.

Schwefelchloride. Es sind mit Sicherheit 2 Verbindungen des Schwefels mit Chlor bekannt, das Schwefelchlorür S_2Cl_2 , bei weitem das wichtigste Produkt, und das Schwefeltetrachlorid SCl_4 . Das sog. Schwefeldichlorid SCl_2 ist höchstwahrscheinlich nicht einheitlich.

1. Schwefelchlorür, Schwefelmonochlorid, Chlorschwefel, S_2Cl_2 , d. i. *CIS*· SCl oder $S:SCl_2$ (vgl. W. S. DENHAM und H. WOODHOUSE, *Soc.* **103**, 1861 [1913]) ist ein dunkelgelbes, an der Luft etwas rauchendes, die Augen zu Tränen reizendes Öl, das nach dem Erstarren bei -80° schmilzt (O. RUFF und G. FISCHER, *B.* **36**, 418 [1903]); $Kp_{761,4}$ $137,7^\circ$; D^0 1,70941. Die Verbindung dissoziiert teilweise beim Erhitzen, mischt sich mit Schwefelkohlenstoff und löst in der Hitze Schwefel, der beim Erkalten zum Teil wieder auskristallisiert, nimmt ferner reichlich Chlor und Brom auf. In Wasser unlöslich, zersetzt sie sich allmählich mit ihm unter Abscheidung von Schwefel: $2 S_2Cl_2 + 2 H_2O = SO_2 + 3 S + 4 HCl$, wobei als Zwischenprodukt Thioschwefelsäure auftritt. Gewerbliche Vergiftung durch Schwefelchlorür s. Bd. VI, 210.

Bildung und Darstellung. Schwefelchlorür bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefel: $PCl_5 + S_2 = S_2Cl_2 + PCl_3$ (H. GOLDSCHMIDT, *Ch. Ztrbl.* **1881**, 489), aus Thionylchlorid und Schwefel bei 180° , aus Sulfurylchlorid und Schwefel bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (O. RUFF, *B.* **34**, 1749 [1901]), aus Sulfurylchlorid mit Schwefelwasserstoff: $SO_2Cl_2 + 2 H_2S = 2 H_2O + S_2Cl_2 + S$ (A. BESSON, *C. r.* **122**, 467 [1896]). Nach dem D. R. P. 162913 des KONSORTIUMS FÜR ELEKTROCHEM. IND. entsteht Chlorschwefel auch bei der Einwirkung von Chlor auf Erdalkalisulfide. Hierbei tritt zunächst eine sehr stürmische Reaktion ein, die etwa nach der Gleichung $5 BaS + 4 Cl_2 = BaS_5 + 4 BaCl_2$ verläuft, dann ein langsam verlaufender Prozeß: $BaS_5 + Cl_2 = BaCl_2 + 5 S$, bei dem sich also Schwefel bildet, der nun durch überschüssiges Chlor in Schwefelchlorür verwandelt wird. Schließlich entsteht letzteres auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff und Chlor.

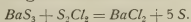
Im großen stellt man Schwefelchlorür stets dar, indem man in eisernen Kesseln in geschmolzenen Schwefel bei $125-130^\circ$ trockenes Chlor einleitet, wobei man einen Überschuß an Gas vermeidet und schließlich rektifiziert. Man kann die Destillation umgehen, wenn man die Apparatur so einrichtet, daß das rohe, noch Schwefel enthaltende Schwefelchlorür zunächst mit Chlor zusammentrifft, bevor dieses mit frischem Schwefel (Brockenschwefel, der nicht erwärmt wird) in Berührung kommt (CHEM. FABRIK RHENANIA, D. R. P. 298 581). Dieses Verfahren hat sich sehr bewährt. Die gleiche Arbeitsweise kann angewendet werden, um chlorhaltige Abgase von organischen Chlorierungen auszunutzen und gleichzeitig unschädlich zu machen. Ein großer Teil des Chlorschwefels entstammt wohl solchen organischen Chlorbetrieben, besonders dort, wo zur Erzielung einer hohen Chlorierungsstufe, wie bei Chloral und Tetrachlorkohlenstoff, ein gewisser Chlorüberschuß sich nicht vermeiden läßt. Die Abgase der einzelnen Chlorierungsbetriebe werden dann gemeinsam zunächst der Salzsäureabsorption zugeführt und nachher in säurefest ausgekleidete, mit Brockenschwefel gefüllte Türme geleitet. Der gebildete Chlorschwefel läuft von den Türmen in einen tieferstehenden Sammelkessel und wird von da aus in den Destillationskessel gedrückt. Die Abgase der Türme werden in Tontürme geleitet

behufs Zersetzung des mitgerissenen Chlorschwefels (BRÄUER-D'ARS, Fortschritte in der anorg. chem. Industrie, Berlin 1921).

Analytisches. Zur Untersuchung destilliert man den Chlorschwefel in der für die Benzolprüfung (Bd. II, 365) üblichen Apparatur. Die Vorlage trägt eine 2fache Teilung, von 0–105 und 0–5 *ccm*. Man verwendet 105 *ccm* zur Analyse und notiert den Abfall des ersten Tropfens in die Vorlage. Dann sollen 5 *ccm* Zersetzungsprodukte als Vorlauf übergehen und darauf innerhalb 3–4° 95% des Produkts. Die Dichte soll bei Zimmertemperatur 1,678–1,690 betragen. Zur chemischen Kontrolle füllt man in eine 100 *ccm* fassende, mit Glaspfropfen und Hebelverschluß versehene Flasche 10–15 *ccm* rauchende Salpetersäure (*D* 1,5) und 1 Stück Silbernitrat, gibt ein Wägekügelchen mit 0,2–0,5 g Chlorschwefel hinzu, schüttelt kräftig und erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbad. Das erhaltene Chlorsilber wird gesammelt, in Ammoniak gelöst und mit Säure wieder ausgefällt. Man findet nach diesem Verfahren bei reinem Chlorschwefel 98,99–99,78% S_2Cl_2 , (FRANK und E. MARCKWALD, *Gummi Ztg.* 28, 1580 [1914]). Natürlich kann man auch die gebildete Schwefelsäure bestimmen oder schließlich einfach den Chlorschwefel mit Ammoniak zersetzen (P. NICOLARDOT, *C. r.* 147, 1304 [1908]). Zur Analyse vgl. ferner G. A. LE ROI, *M. Sc.* [4] 4, 1115 [1890]; C. O. WEBER, *Z. angew. Chem.* 6, 631 [1893].

Fast stets ist der aus der Fabrik bezogene Chlorschwefel einwandfrei und enthält Chlor und Schwefel im richtigen Verhältnis. Beim Lagern scheidet er aber meist Schwefel ab, bis zur Hälfte seines Gehalts, u. zw. nicht nur infolge chemischer Einflüsse, sondern auch durch bloßen Einfluß niedriger Temperatur. Manche Sorten setzen schon bei 8°, alle aber bei 0° Schwefel ab. Hierbei bleibt die Flüssigkeit klar; sie raucht aber dann stark an der Luft und enthält freies Chlor. Sie muß dann durch Rektifikation über Schwefelblumen gereinigt werden. Man soll Chlorschwefel niemals im Freien aufbewahren, wie dies häufig geschieht, und muß ihn, ohne Stöpsel zu verwenden, vor dem Zutritt von Feuchtigkeit schützen. Mit Benzol darf er keine Trübung geben, andernfalls er schon zersetzt ist (*Gummi Ztg.* 23, 1043, 1076 [1909]).

Verwendung. Hauptverwendung findet Chlorschwefel zur Kaltvulkanisation des Kautschuks (Bd. VI, 703). Hierzu eignen sich besonders die hellgelben Sorten des Handelsprodukts (A. FAWSITT, *J. Ch. I.* 5, 638 [1886]). Die durch längeres Lagern verdorbenen, freies Chlor enthaltenden Produkte sind nicht zu brauchen, weil der mit ihnen gewonnene Hartkautschuk schnell brüchig wird. Zur Theorie der Kaltvulkanisation vgl. B. BYSOW, *Z. Ch. Ind. Koll.* 6, 281; *J. russ. phys.-chem. Ges.* 42, 638 [1910]; W. OSTWALD, *Z. Ch. Ind. Koll.* 6, 136; 7, 45 [1910]; HINRICHSSEN und KINDSCHER, *Z. Ch. Ind. Koll.* 6, 202 [1910]; *Gummi Ztg.* 23, 1043, 1076 [1910]. Verwendung zur Herstellung von weißem Faktis s. Bd. VII, 2, 3. Chlorschwefel dient ferner zur Gewinnung von Thionylchlorid (s. d.), zur Fabrikation von Tetrachlorkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff (Bd. III, 475, 476), von Äthylenchlorhydrin aus Glykol (Bd. II, 9, 476), von Dichlorhydrin aus Glycerin (L. CARIUS, *A.* 122, 73 [1862]; A. CLAUS, *A.* 168, 43 [1873]; A. BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 436 [1891]) und Monochlorhydrin (DEUTSCHE SPRENGSTOFF AKT.-GES., *D. R. P.* 201 230, 229 536, 229 872; *F. P.* 370 224; *Ch. Ztg. Rep.* 31, 116 [1907]; Bd. III, 467, 476), von Dithiosalicylsäure (Natriumsalze = Dithion) aus Salicylsäure (Heyden, *D. R. P.* 46413; Bd. IV, 47). Er kann zur Darstellung von Essigsäureanhydrid dienen (Bd. V, 24). Im Weltkrieg brauchte man Chlorschwefel zur Darstellung des sog. Senfgases, d. i. β , β -Dichlor-diäthylsulfid, $(ClCH_2 \cdot CH_2)_2S$, das am zweckmäßigsten durch Einwirkung auf Äthylen gewonnen wird (W. J. POPE, *Ch. Ztrbl.* 1919, IV, 514). Den nach *D. R. P.* 162 913 (s. o.) gewonnenen Chlorschwefel kann man zur Zersetzung der gleichzeitig entstehenden Erdalkalipolysulfide in Gegenwart von Wasser verwenden. Es wird hierbei der Schwefel beider Reagenzien als solcher abgeschieden:



Man muß dann die trockene Chlorierung der Sulfide nur so weit treiben, daß nur etwa $\frac{1}{3}$ – $\frac{2}{5}$ des Gesamtschwefels in Chlorschwefel übergeht, und diesen dann mit den Polysulfiden umsetzen, eine Reaktion, die glatt verläuft. In der Analyse braucht man Chlorschwefel zum Aufschließen widerstandsfähiger Mineralien (ROY D. HALL, *Am. Soc.* 26, 1235 [1904]), besonders von Ferrosilicium, Ferrotitan, Ferrochrom (P. NICOLARDOT, *C. r.* 147, 676 [1908]), seltener Erden (W. BROOKS-HICKS, *Am. Soc.* 33, 1492 [1911]). Verwendung als Reagens auf Bitumen, Pflaster-

teer, Gasmaschinenöl, Asphalt u. s. w. s. J. V. MEIGS, *J. Engin. Chem.* **9**, 655 [1917]. Schließlich sei die Verwendung gegen Schädlinge, wie Ameisen u. s. w., erwähnt (J. VOSELER, *Der Pflanze*, **3**, 61 [1907]).

2. Schwefeldichlorid, SCl_2 . Dieses wird von E. BECKMANN, *Z. anorg. Ch.* **51**, 103 [1906]; **65**, 289 ff. [1909] für eine einheitliche Verbindung gehalten, ist aber höchstwahrscheinlich nur eine Lösung von Schwefeltetrachlorid, SCl_4 , und Chlor in Schwefelchlorür (O. RUFF und G. FISCHER, *B.* **36**, 418 [1903]). Es bildet eine dunkelrotbraune Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,622 bei 15°, die bei 59–60° siedet und sich mit Wasser langsam zersetzt. Man erhält das Produkt durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Schwefelchlorür (H. HÜBNER und A. GUERONT, *Z. f. Chem.* **13**, 455 [1870]) oder Schwefel (E. SOUBEIRAN, *A. ch.* [2] **67**, 64 [1838]) oder aus berechneten Mengen der Komponenten bei Gegenwart eines Katalysators (Eisen) (*F. P.* 460555). Die Verbindung ist unwichtig. Man hat sie zur Darstellung von Essigsäureanhydrid (Bd. V, 24) empfohlen und benutzt sie zur Herstellung von Schwefelstickstoff.

3. Schwefeltetrachlorid, SCl_4 , ist eine hellbraune Flüssigkeit, die in der Kälte zu Krystallen erstarrt, welche bei –30,5–31° schmelzen. Sie dissoziiert schon bei Zimmertemperatur fast ganz in Chlor und Schwefelchlorür und zersetzt sich mit Wasser zu Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff: $SCl_4 + 2 H_2O = SO_2 + 4 HCl$. Darstellung aus Schwefelchlorür durch Sättigen mit Chlor bei –20 bis –22° (A. MICHAELIS und O. SCHIFFERDECKER, *B.* **5**, 924 [1872]; **6**, 999 [1873]; *A.* **170**, 1 [1873]; O. RUFF, *B.* **37**, 4513 [1904]). Entsteht auch aus Phosgen durch Einwirkung von Schwefeldioxyd: $SO_2 + 2 COCl_2 = SCl_4 + 2 CO_2$ (CHEM. FABRIK BUCKAU, *D. R. P.* 284935). Findet keine technische Verwendung.

Literatur: A. DUBOSC, *Revue des produits chimiques* **21**, 85 [1918].

G. Cohn.

Schwefeldioxyd, SO_2 (Schwefligsäureanhydrid), das in der Technik allgemein, aber zu Unrecht, schweflige Säure genannt wird, ist ein farbloses Gas von eigentümlichem, stechendem Geruch und saurem Geschmack, welches stark reizende Wirkung auf die Atmungsorgane ausübt.

Physikalische Eigenschaften s. Bd. V, 683; Bd. VI, 639, 640. Spezifische Wärme (Wasser = 1) 0,1544 oder, auf Luft = 1 bezogen, zwischen den Temperaturen –20° und +130° = 0,3172 + 0,0003507 t + 0,000000676 t². Die Bildungswärme für 1 g-Mol. SO_2 (64,06 g) aus rhombischem Schwefel ist nach THOMSEN 71080 cal., nach BERTHELOT 69260 cal. Dielektrizitätskonstante des flüssigen SO_2 s. Bd. IV, 31.

Von Wasser wird das Schwefeldioxyd in beträchtlicher Menge absorbiert, und die Lösung verhält sich so, als wenn in ihr die eigentliche schweflige Säure H_2SO_3 enthalten wäre. Der Absorptionskoeffizient ist nach BUNSEN und SCHÖNFELD zwischen 0° und 20° 79,789–2,6077 t + 0,029349 t², zwischen 21° und 40° 75,182–2,1716 t + 0,01903 t². Das in Wasser absorbierte Schwefeldioxyd entweicht nicht beim Gefrieren. Durch längeres Kochen läßt es sich vollständig aus dem Lösungsmittel entfernen.

Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Wasser nach BUNSEN, SCHÖNFELD, HARPPF.

Temperatur	1 l Wasser löst SO_2 l	1 l Wasser löst SO_2 g	1 l gesätt. wäss. Lösung enthält SO_2 l	Vol.-Gew. der wäss. Lösung	Gew.-% SO_2 in der wäss. Lösung
0°	79,8	228,3	68,86	1,0609	18,58
5°	67,5	193,1	59,82	1,059	16,19
10°	56,6	161,9	51,38	1,0547	13,93
15°	47,3	135,3	43,56	1,042	11,92
20°	39,4	112,7	36,21	1,0239	10,12

Prozentgehalt wässriger Lösungen von SO_2 bei 15,5° (*J. Ch. I.* 1885, 503; 1902, 171).

Vol.-Gew.	% SO_2	Vol.-Gew.	% SO_2	Vol.-Gew.	% SO_2
1,0051	0,99	1,0297	5,89	1,0541	10,75
1,0102	2,05	1,0353	7,01	{ 1,0597 }	11,65
1,0148	2,87	1,0399	8,08	{ bei 12,5° }	
1,0204	4,04	1,0438	8,68	{ 1,0668 }	13,09
1,0252	4,99	1,0492	9,80	{ bei 11° }	

In Alkohol, Glycerin sowie in einigen Ölen (s. LUNGE, Handbuch, S. 298) ist Schwefeldioxyd in erheblichem Grade löslich. 1 Tl. Alkohol löst bei 0° und 760 mm 328 Vol. SO_2 . Campher absorbiert das 308fache seines Volumens, Eisessig das 318fache, Sulfurylchlorid das 187fache Volumen Schwefeldioxyd. Holzkohle vermag erhebliche Mengen zu adsorbieren; nach HARPF nimmt 1 cbm Holzkohle 165 cbm = 474 kg SO_2 auf.

Chemisches Verhalten. Durch Einwirkung des Lichtes, des elektrischen Stromes oder hoher Temperaturen bei gleichzeitigem, starkem Druck zerfällt das Schwefeldioxyd in Schwefel und Schwefelsäureanhydrid.

Nascierender Wasserstoff reduziert Schwefeldioxyd zu Schwefelwasserstoff. Mit Chlor verbindet sich das Schwefeldioxyd im Sonnenlicht oder unter dem katalytischen Einfluß von Campher zu Sulfurylchlorid (s. S. 322). Chlor, Brom und Jod werden bei Gegenwart von Wasser durch schweflige Säure unter deren gleichzeitiger Oxydation zu Schwefelsäure in Halogenwasserstoffsäure übergeführt. Verhalten des Schwefeldioxyds zu Sauerstoff s. Bd. VI, 668, 675, 682; Bd. VII, 195 ff., Bd. X, 280 ff. Auch die im Wasser gelöste schweflige Säure geht bei Gegenwart von Sauerstoff allmählich in Schwefelsäure über. Nach BERTHELOT entsteht durch Vereinigung von trockenem, gasförmigem Schwefeldioxyd und trockenem Sauerstoff unter Einfluß eines starken elektrischen Stromes das krystallisierte Anhydrid S_2O_7 , der Überschwefelsäure. Kohle setzt sich bei Rotglut mit Schwefeldioxyd zu Kohlenoxyd, Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff um. Bei Weißglut findet Reduktion im Sinne folgender Formel statt: $2 SO_2 + 3 C = 2 CO + CO_2 + 2 S$ (Bl. [2] 40, 362; C. r. 1892, 114, 296; D. R. P. 33100; s. auch Schwefel, Bd. X, 131).

Durch Alkalimetalle sowie Calcium, Magnesium und Aluminium wird das Schwefeldioxyd in der Hitze reduziert, wobei die Metalle unter Feuererscheinung verbrennen. Auf Eisen wirkt gasförmiges und flüssiges Schwefeldioxyd in trockenem Zustande nicht ein. Geringe Wassermengen können bei erhöhter Temperatur eine Einwirkung herbeiführen. Eine solche erfolgt bei einem Wassergehalt von 0,7% bei 70°. Flüssiges Schwefeldioxyd kann nicht über 1% Wasser aufnehmen, aus welchem Grunde eine Einwirkung des Schwefeldioxyds auf eiserne Transportgefäße bei gewöhnlicher Temperatur nicht erfolgt. Dagegen ist bei den Kälte-Erzeugungsmaschinen (s. Bd. VI, 642), wo in den Kompressoren ziemlich hohe Temperaturen auftreten können, wasserfreies Schwefeldioxyd anzuwenden (Z. angew. Ch. 1899, 275, 300, 595). Einwirkung von Wasser auf schweflige Säure unter Druck bei Temperaturen bis 160° s. LUNGE, Handbuch, S. 300 (Bildung von Schwefelsäure über hydroschweflige Säure).

Schwefelwasserstoff wirkt in trockenem Zustande auf Schwefeldioxyd nicht ein. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit zersetzen sich die beiden Gase unter Schwefelabscheidung nach folgender Gleichung: $SO_2 + 2 H_2S = 2 H_2O + 3 S$. Dabei wurde in neuerer Zeit stets die Bildung von Pentathionsäure nach folgender Gleichung: $5 SO_2 + 5 H_2S = H_2S_5O_6 + 4 H_2O$ beobachtet. Das Verhältnis der beiden Gase kann leicht so gewählt werden, daß die Bildung dieser letzteren Säure diejenige des Schwefels überwiegt. Wirken Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff bei 400° aufeinander ein, so tritt nach MULDER selbst bei Gegenwart von Feuchtigkeit keine Reaktion der Gase ein.

Verhalten zu Ammoniak s. Z. anorg. Ch. 1900, 43; Z. angew. Ch. 1900, 242.

Auf Kohlenwasserstoffe wirkt Schwefeldioxyd in der Wärme oxydierend unter Abscheidung von Schwefel (s. Thiogenprozeß, Bd. X, 131). Verhalten der Stickoxyde zu Schwefeldioxyd s. Bd. X, 200. Dicyan reagiert unter Bildung von Blau-

säure und Schwefelsäure (*Z. angew. Ch.* 1907, 1675). Basen werden durch Einwirkung von Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Wasser in Sulfite (s. Bd. X, 165) übergeführt. Leitet man Schwefeldioxyd über wasserfreies Barium- und Strontiumoxyd bei 200–290°, so entstehen normale Sulfite, mit Calciumoxyd bei 400° basisches Sulfit, $\text{Ca}_6\text{S}_3\text{O}_{16}$. Dieses zerfällt bei 500° unter Sulfatbildung (*B.* 13, 651 [1880]). Sulfide werden in wässriger Lösung durch Schwefeldioxyd in Sulfite unter Schwefelabscheidung übergeführt (s. Thiogenprozeß, S. 131): $2 \text{CaS} + 3 \text{SO}_2 = 2 \text{CaSO}_3 + 3 \text{S}$. Nach HUTIN (*Ch. Ztrbl.* 1921, II, 219) wirkt schweflige Säure auch auf Pyrite im Sinne folgender Formel: $3 \text{FeS}_2 + 2 \text{SO}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{S}_8$.

Infolge seiner leichten Oxydierbarkeit wirkt das Schwefeldioxyd auf Körper, welche leicht Sauerstoff abspalten, reduzierend. So werden Bleidioxyd und Mangan-dioxyd leicht in Sulfate übergeführt. Permanganat- und Bichromatlösungen werden zu den entsprechenden Sulfaten und Mercurichloridlösungen zu Mercurochlorid, Goldlösungen zu metallischem Gold reduziert. Einfluß von Schwefeldioxyd auf Metallsalzlösungen, in denen dieses Gas sowohl (z. B. in Eisenlösungen) reduzierend unter Schwefelsäurebildung in verdünnter Lösung oder oxydierend (in konz. Ferrisalzlösungen) unter Schwefelabscheidung einwirken kann, s. *Ch. Ztrbl.* 1921, II, 204. Brennende organische Körper verlöschen bei Zutritt von Schwefeldioxyd (Bd. V, 559).

Flüssiges Schwefeldioxyd löst etwas Phosphor, Schwefel, Brom, Jod, Kollophonium und andere Harze, saure Öle und Fette. Es ist mischbar mit Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und auch mit Benzol (beim Erwärmen), ferner mit flüssigem Schwefelsäureanhydrid, dagegen nicht mit konz. Schwefelsäure.

Physiologische Wirkungen auf den menschlichen Organismus s. Bd. VI, 210.

Zum selbst kurzfristigen Aufenthalt in Räumen, welche Schwefeldioxyd, das als akutes Blutgift gilt, enthalten, muß man sich der Schutzmasken (s. S. 109) bedienen. Ein Gehalt der Luft an 0,012–0,015‰ beginnt schon leichte Reizerscheinungen der Atmungsorgane zu bewirken. Man kann sich jedoch leicht daran gewöhnen, so daß in Fabriken, in welchen mit Schwefeldioxyd gearbeitet wird, die Arbeiter leicht ohne besondere Reizerscheinungen Mengen bis zu 0,037‰ SO_2 vertragen. Mengen von 0,04 % SO_2 in der Luft verursachen Atembeschwerden, und 0,05 % behindern schon das Atmen (*Z. angew. Ch.* 1893, 612).

Ebenso sind die Pflanzen gegen Schwefeldioxyd empfindlich. Nach CL. WINKLER u. a. ist das Schwefeldioxyd in den Rauchgasen (z. B. von Ziegelöfen) bei Gegenwart von Wasserdampf viel schädlicher für die Vegetation als in trockenem Zustande. Da Schwefeldioxyd neben Schwefelsäureanhydrid der vorwiegende Bestandteil des Hüttenrauchs vieler metallurgischer Prozesse ist, wurde seine Wirkung auf die Vegetation eingehend studiert. Eine kritische Besprechung der diesbezüglichen älteren Literatur bis 1901 ist von HASELOFF und LINDAU, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch, Leipzig 1903, und WIELER, Einwirkung von schwefliger Säure auf Pflanzen, Berlin 1905, gegeben. Die Beurteilung von Schäden, welche die Vegetation namentlich durch lange einwirkende geringere Schwefeldioxydmengen erleidet, ist schwierig und bedarf langwieriger Beobachtungen, umsomehr als die Unterschiede im Gehalt des Hüttenrauchs an Schwefelsäure nur gering und die Angaben darüber oft einander widersprechend sind. Die Beschädigungen, welche die Pflanzen, speziell Bäume, durch Hüttenrauch erleiden, sind ähnlich denjenigen, welche durch Frost, herbstliches Abwelken, Pilzkrankheiten, Dürre sowie Überwipfelung durch andere Bäume entstehen können. In Industriegegenden, wo viel Kohle verbrannt wird, ist meist die Menge des Schwefeldioxyds, das durch Verbrennen der pyrythaltigen Kohle in die Luft geht, ein vielfaches derjenigen Schwefel-

dioxydmenge, welche namentlich in der heutigen, eine rationelle Verwertung jeder Abgase erstrebenden Zeit durch die chemische Industrie in die Luft gelangen kann. Nadelhölzer leiden deshalb mehr unter der schädlichen Wirkung des Schwefeldioxyds, weil die Nadeln auch im Winter ihre assimilierende Wirkung ausüben. Bei den Temperaturen dieser Jahreszeit haftet ihnen eine Feuchtigkeitsschicht an, in der das Schwefeldioxyd sich sammeln und in konzentrierterer Form einwirken kann. Das Wachstum der Vegetation, besonders der Bäume, ist nur dann durch Hüttenrauch zweifellos beeinträchtigt, wenn sichtbare Schädigungen der Blätter (Gelbfärbung, Braun- oder Schwarzfärbung, Schwarz- oder Braunfleckigkeit) zu beobachten sind. Behalten die Blätter oder Nadeln ihre natürliche grüne Farbe, so hat die Vegetation einen wirklichen Schaden noch nicht erlitten, selbst wenn durch die chemische Analyse die Gegenwart von Säure und vermehrtem Sulfatgehalt noch nachgewiesen werden kann (s. auch *Z. angew. Ch.* **1913**, 207; Rauch und Staub **1913**, 162; JURISCH, *Z. angew. Ch.* **1902**, 393; HERING, Die Verdichtung des Hüttenrauchs, Stuttgart 1888; SCHNABEL, Metallhüttenkunde II, 58ff.).

Zur Verhinderung der Schädigung der Vegetation durch die geringen, nicht mehr verwertbaren Mengen Schwefeldioxyd, auch diejenigen, welche durch die Feuerungen in die Luft gelangen, verdünnt man die sie enthaltenden Gase mit großen Luftmengen, indem man sie unter Anwendung hoher Kamine (über 50 m bis 130 m) in höhere Luftschichten strömen läßt. Gut wirksam erweisen sich dabei die Dissipatoren (Bd. IV, 45). Über Absorption von verdünnter schwefliger Säure durch Kohle s. S. 160.

Im allgemeinen noch empfindlicher als die Vegetation sind die niederen pflanzlichen Organismen, weshalb dem Schwefeldioxyd eine gewisse desinfizierende Wirkung zukommt (s. Bd. III, 688, 703; Bd. VI, 38, 296; s. auch *Z. angew. Ch.* **1913**, Ref. 589 sowie Schädlingsbekämpfung, Bd. X, 57).

Über den Einfluß von Schwefeldioxyd auf die Verwitterung gesteinsbildender Mineralien s. *Ch. Ztg.* **1913**, 568.

Vorkommen. Schwefeldioxyd findet sich in der Natur in den dampfförmigen Exhalationsprodukten mancher Vulkane und in dem Wasser von ihnen benachbarten Quellen.

Bildung. Schwefeldioxyd bildet sich sowohl beim Verbrennen des Schwefels wie beim Abrösten von Schwefelmetallen; ferner durch Einwirkung starker Mineralsäuren auf Sulfite, Thiosulfate oder Polythionate. Weiter entsteht es beim Erhitzen von Schwefelsäureanhydrid mit Schwefel oder von konz. Schwefelsäure mit Kohle, Schwefel, einer Anzahl Metallen oder organischen Körpern. Durch starkes Erhitzen der Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid oder Schwefelsäure entsteht es ebenfalls neben Sauerstoff (s. Schwefelsäure, Bd. X, 283) und ev. Wasser. Beim Glühen von vielen Sulfaten zerfällt das primär entstehende Schwefeltrioxyd in Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Bildung durch Einwirkung von Kohle auf Natriumsulfat bei Glühhitze s. Bd. VI, 229. Schwefelkohlenstoff entwickelt beim Verbrennen Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd.

Die technische Darstellung eines mit Stickstoff und sonstigen Bestandteilen der Luft gemischten Schwefeldioxyds geschieht: 1. durch Verbrennen von Schwefel (auch von Gasmasse) im Luftstrom; 2. durch Abrösten von Sulfiden; 3. Verbrennung von Schwefelwasserstoff; 4. Reduktion von Sulfaten; 5. Gewinnung aus Gasgemischen. Ehe in der Industrie für die Herstellung von gasförmigem Schwefeldioxyd in unverdünntem Zustande, wie heute, das flüssige Schwefeldioxyd in Betracht kam, zersetzte man zur Gewinnung des unverdünnten Gases Schwefelsäure

von 75 % Gehalt mit Kohle in eisernen Kesseln. Man war an diese Konzentration gebunden, um eine Zersetzung der eisernen Apparate möglichst zu verhindern. Die entwickelten Gase wurden zur Entfernung des immer in ihnen enthaltenen Schwefelwasserstoffs mit Wasser, welches Bleisulfat oder Holzkohle enthielt, gewaschen. R. PICTET, Genf, stellte das Schwefeldioxyd, welches er in größerem Maßstabe verflüssigte, in der Weise her, daß er in eisernen, im oberen Teil immer ausgemauerten Retorten Schwefel auf 400° erhitzte und auf ihn in dünnem Strahl Schwefelsäure fließen ließ.

Theoretische Angaben über die Verbrennung von Schwefel an der Luft und die hierbei auftretende Bildung von Schwefeltrioxyd s. Schwefelsäure, Bd. X, 214.

1. Verbrennen von Schwefel.

Die Herstellung von Schwefeldioxyd zu Bleich- und Konservierungszwecken geschah früher in primitiven Schwefelöfen, wie solche heute nur noch selten in kleinstem Maßstabe verwendet werden. An den durch Kaminzug mit Saugwirkung versehenen Hauptgaskanal eines gemauerten Ofens waren überwölbte Abteilungen angeschlossen, in deren jede eine eiserne, mit Schwefel beschickte Pfanne eingestellt werden konnte. Der Schwefel wird durch Holzspäne od. dgl. entzündet. Am besten werden die Pfannen alternierend beschickt, so daß sich jede in einem von den anderen verschiedenen Brandzustande befindet.

In der Schwefelsäurefabrikation wurde zu Zeiten, wo man viel Schwefel verbrannte, eine Anzahl von gut durchkonstruierten Typen von Schwefelöfen benutzt. Die einfachste Form solcher war eine Gewölbekonstruktion, auf deren Sole die gußeisernen, mit Schwefel beschickten Pfannen eingeschoben wurden. Die Pfannen müssen, um ein gleichmäßiges Abbrennen des Schwefels zu erreichen, vor der ersten Inbetriebnahme des Ofens schwach erhitzt werden. Der gleichmäßige Gasstrom läßt sich, wie bei allen diskontinuierlich brennenden Öfen, dadurch erzielen, daß man eine Anzahl von Öfen immer gleichzeitig in Betrieb erhält. Andere Konstruktionen besitzen festliegende, gußeiserne Bodenplatten, auf welchen der von Zeit zu Zeit aufgetragene Schwefel verbrannt wird. Dabei wurden Anordnungen getroffen, die für den Schwefelsäurebetrieb nötigen Salpetergase durch Zersetzen von Salpeter mit Schwefelsäure in gußeisernen Töpfen mit Hilfe der im Ofen entwickelten Wärme zu bewirken.

Die vorstehend angedeuteten Ofenkonstruktionen haben den Nachteil, daß sie bei dauerndem Betrieb so heiß gehen, daß Schwefel sublimiert. Primitive Kühleinrichtungen genügen nicht, um dies zu verhindern, und erst die Schwefelsäurekonzentration in Bleipfannen, welche STAHL in Pittsburg (s. LUNGE'S Handbuch) auf der Decke großer, ganz aus Schmiedeeisen konstruierter Öfen anbrachte, erzielte befriedigendere Betriebsergebnisse.

Günstiger arbeitete der Ofen von H. BLAIR, welcher den Schwefel auf dem Herd eines Ofens verbrennt und die abziehenden Gase durch einen zweiten Verbrennungsraum streichen läßt. Dort wird ihnen nochmals frische Luft zugemischt, die eine vollkommene Verbrennung des noch vorhandenen Schwefels bewirkt. Dann erhitzen die Gase die in denselben Ofenteil eingebrachten Salpeterköpfe und passieren zur Kühlung einen geräumigen, über den zweiten Verbrennungsraum gesetzten gußeisernen Dom.

Auf dem gleichen Prinzip der Einführung von Luft hinter dem Verbrennungsherde beruht der von LUNGE (s. Handbuch) sehr günstig beurteilte Schwefelofen von H. GLOVER (*D. R. P.* 3774), welcher diese Operation in einer lose mit Ziegeln

ausgelegten Kammer durchführt und die Hitze der so erhaltenen Röstgase zur Konzentration von Schwefelsäure in einem kombinierten Platinschalen-Bleiwannen-System benutzt.

Einen Ofen mit zwecks Luftkühlung zylindrisch gewölbter Decke, in welchen ein Zulauf von flüssigem Schwefel aus einem besonderen gußeisernen Kasten erfolgt, konstruierte HEMPTINNE in Brüssel.

Außer den geschilderten Typen waren früher noch eine ganze Anzahl weiterer in Gebrauch. Die Entwicklung derartiger Ofenkonstruktionen zum Verbrennen von Schwefel in größtem Maßstabe für die Schwefelsäurefabrikation wurde dadurch gehemmt, daß diese zur Gewinnung von Schwefeldioxyd aus Pyrit übergang und auch die Sulfitcellulosefabrikation sich in ausgedehntem Maßstabe seiner bediente.

In neuerer Zeit finden für die in verhältnismäßig geringem Umfang erfolgende Schwefelverbrennung gußeiserne Öfen Verwendung, durch welche mittels Gebläse oder Ventilatoren, seltener mit Kompressoren die Luft gesaugt oder geblasen wird.

Die einfachste Vorrichtung der Art, welche für Verbrennung kleiner Schwefelmengen benutzt wird, ist ein kurzer, liegender Zylinder mit 2 Stützen auf der Oberseite. Einer von ihnen ist mit dem Abzugrohr verbunden, welches mit einer Saugwirkung ausübenden Rotations- oder Dampfgebläse in Verbindung steht. Der zweite Stützen ist offen und dient zum Eintragen des Schwefels. Durch Auflegen einer Eisenplatte kann seine Öffnung auf das notwendige Maß verkleinert werden. G. WOITE, Dessau, verbesserte diese Art Öfen, indem er in dem Gußeisengehäuse eine Schwefelmulde aufstellte, in welcher der Schwefel brennt. Diese kann leicht zwecks

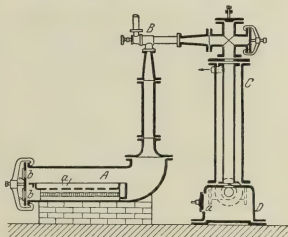


Abb. 66. Schwefelofen von GEBR. KÖRTING, Körtingsdorf bei Hannover.

Reinigung durch einen seitlichen Deckel herausgezogen werden. Die Luftzuführung bewirkt WOITE durch ein kleines, am hinteren Ende des Deckels angebrachtes Lufteintrittsrohr, so daß der Füllstutzen nach dem Einfüllen völlig mittels Bügelverschlusses geschlossen werden kann. Den ganzen Gußeisernen Ofen stellt er in ein Gefäß mit Wasser. Für unreine (tonige) Schwefelmaterialien sowie für Gasmasse läßt er die Schwefelverbrennungswanne wegfällen und stattet den Ofen mit einer horizontalen, Rührarme tragenden Rührwelle aus. Mit durchlöcherter Mulde konstruiert ist der ebenfalls für kleinere Schwefelmengen bestimmte, vielfach angewandte gußeiserne Schwefelofen von GEBR. KÖRTING (Abb. 66).

In der Retorte A ist diese durchlöcherter Schale angebracht, auf welche der frisch beschickte Schwefel sich auflagert. Durch einen KÖRTINGSchen Injektor aus Hartblei wird mittels der Löcher *bb* die Verbrennungsluft über den entzündeten Schwefel gesaugt. Das entwickelte Gas und die Wasserdämpfe gelangen durch das Kühlrohr des Kühlers C und den Absetzkasten für sublimierenden Schwefel D in die Gasfortleitung.

Bei einem ähnlichen, ebenfalls mit Dampfstrahlhexhaustor betriebenen gußeisernen Apparat größerer Dimensionen bringt die SCHUTTE & KOERTING COMPANY, Philadelphia, den Kühler direkt als vertikale Fortsetzung des Raumes, in welchem die Verbrennung stattfindet. Die Gesellschaft stellt Apparate für die Verbrennung von 10, 20 und 40 H Schwefel pro Stunde her. Sie werden speziell zur Herstellung von Sulfiten benutzt.

Wegen der Einfachheit der Konstruktion bei großer Betriebssicherheit finden in der Sulfitcelluloseindustrie die gleichfalls mit künstlichem Zug zu betreibenden Öfen von FRANK (Abb. 67) ausgedehnte Anwendung.

Der Ofen besteht aus einem gußeisernen, muffelförmigen Gefäß *O*, das an den Stirnseiten mit gußeisernen Platten verschlossen ist. Auf dem flachen Boden befindet sich eine niedrige gußeiserne, den Schwefel aufnehmende Pfanne *S*. Der ganze Ofen ist zwecks Kühlung in ein schmiedeeisernes Gehäuse *K* eingepaßt, welches bei *c* einströmendes und bei *a* ausfließendes Wasser aufnimmt. Durch die verschließbare Öffnung *T* wird die Pfanne mit Schwefel beschickt. Dieser wird auf letzterer ausgebreitet und mit einem glühenden Eisenstab entzündet. Mittels des durch ein Glimmer- oder Glasplättchen geschlossenen Schaulochs *l* wird die Verbrennung beobachtet. Bei blau brennender Flamme geht der Ofen normal. Brennt letztere jedoch gelblichbraun, so ist die Luftmenge zu gering. Die Zuführung geschieht durch die Röhren *r*₁ und *r*₂, welche Hahnregulierung besitzen. Mit Hilfe einer bis dicht an den Rand der Wanne reichenden Zwischenwand *W* werden die Gase gezwungen, möglichst nahe über dem verbrennenden Schwefel hinzustreichen, ehe sie den Ofen durch das Gasabzugsrohr *D* verlassen.

Der FRANKSche Ofen ermöglicht es, Gase mit einem Gehalt von 15 Vol.-% SO_2 zu erzielen.

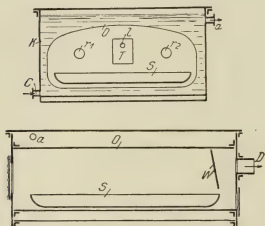


Abb. 67. Schwefelofen von FRANK der MASCHINENFABRIK A.-G. VORM. WAGNER & Co., Cöthen.

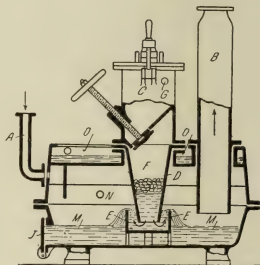


Abb. 68. Schwefelofen der SACHSEN-BURGER MASCHINENFABRIK, Sachsenburg-Heildungen.

Um eine möglichst vollkommene Verbrennung des Schwefels bei geringem Luftüberschuß zu erzielen und die Asche leicht entfernen zu können, stellt die MASCHINENBAU A.-G. VORMALS WAGNER & Co., Cöthen, einen flachen, gußeisernen Ofen schräg auf kleinen Pfeilern auf. Der Ofen verbrennt bis 1000 kg Schwefel in 24 Stunden. Er ist mit in Scharnieren drehbarem Deckel versehen, der die Entnahme der Asche am tiefsten Bodenteil leicht gestattet. Auf diesem flachen Deckel sind Behälter zur Aufnahme des Kühlwassers angebracht. Die Schwefelzuführung läßt sich mittels Ventilstellung regulieren, und ein Gasventil am Ofenende gestattet, einen zu reinigenden Ofen von den anderen in Betrieb stehenden abzusperren.

Große Verbreitung gewannen die gußeisernen Schwefelöfen der SACHSEN-BURGER MASCHINENFABRIK (*D. R. P.* 196 371, Abb. 68).

Zur Inbetriebnahme dieses aus säurebeständigem Gußeisen hergestellten Ofens wird er von *I* aus mit Schwefel gefüllt und dieser mit Hilfe eines glühenden Eisenstabes durch die Öffnung *N* entzündet. Die Zündung kann auch mit Hilfe von Holzspänen oder Putzwolle erfolgen. Die Luftzuführung erfolgt mittels eines Kompressors oder Rotationsgebläses durch Rohr *A*. Das Schwefeldioxyd entweicht durch Rohr *B*. Während des Betriebs wird Schwefel mittels Trichters *F* eingeführt, dessen unteres Ende durch den geschmolzenen Schwefel im Absperrgefäß *E* abgeschlossen ist. Der obere Teil des Ofens und des Trichters, die heißeste Zone, werden durch

den mit Wasserkühlung versehenen Behälter *O* gekühlt. Außerdem stellt man den Ofen gewöhnlich zwecks weiterer Kühlmöglichkeit in einer Betonwanne auf (*D* in Abb. 72). Diese Öfen werden in 6 Typen von 0,14–1,72 *qm* Grundfläche bei Leistungen von 75–925 *kg* Schwefel pro Stunde gebaut. Die größten Typen besitzen 2 Fülleinrichtungen. Die Luft tritt dann über Verbrennungsschirme an beiden Seiten des Ofens ein, so daß das Schwefeldioxyd in der Mitte abzieht.

Noch sorgfältiger als in diesem Apparat sind die Wärmeverhältnisse in den Schwefelverbrennungsöfen von BABROWSKI (Abb. 69), welche sowohl mit Druck- wie mit Saugluft betrieben werden können, geregelt.

Der untere schüsselartige Ofenteil *A*, in einer Betonkühlwanne *D* aufgestellt, nimmt den Schwefel auf. Die Verbrennungsluft tritt zentrisch mittels Rohres *B* ein und wird durch Verteilungsrohre *C* gleichmäßig zur Brennfläche geleitet. Das aufsteigende und schließlich bei *E* austretende heiße Reaktionsgas gibt einen Teil seiner Wärme an die eintretende Verbrennungsluft ab. Der obere Ofenteil ist mit einer Kühlwanne ausgestattet und mit Füll- und Anzündevorrichtung versehen.

Einen modernen, bei Einfachheit der Konstruktion leistungsfähigen Ofentyp baut in Größen für tägliche Leistungen von 1–10 *t* die MASCHINENBAU-A.-G. HUMBOLDT, Köln-Kalk (Abb. 70).

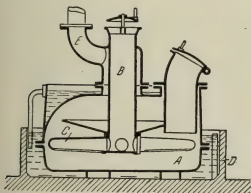


Abb. 69. Schwefelverbrennsöfen für Saugluft der MASCHINENFABRIK E. BABROWSKI, Grüneberg, Schlesien.

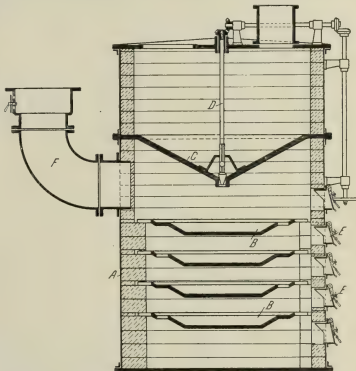


Abb. 70. Schwefelverbrennsöfen der MASCHINENBAU-A.-G. HUMBOLDT, Köln-Kalk.

Der Ofen besteht aus einem geschlossenen Blechzylinder *A*, der mit feuerfesten Steinen an den Wandungen ausgesetzt ist und mehrere übereinander stehende gußeiserne Schalen *B* besitzt. Die oberste Schale *C* hat in der Mitte eine durch eine einstellbare Spindel *D* verschließbare Öffnung und nimmt den Rohschwefel auf. Bei Verbrennung des in der unteren Schale brennenden Teiles der Beschickung wird der Schwefel des obersten Behälters flüssig und tropft in die nächst tiefere Schale und von dieser überlaufend in die unteren. Die Luft kann durch Klappen in den Türen *E*, welche zu den einzelnen Schalen führen, geregelt werden, dadurch auch die Geschwindigkeit der Verbrennung. Die Gase ziehen durch das seitliche Rohr ab.

Ein mechanisch betriebener Schwefelofen ist der S. 218 beschriebene WILDSche Ofen von S. BARTH. Weitere mechanische Schwefelöfen s. *A. P.* 1038 442, 1039 812. Horizontal nach Art der Drehrohröfen rotierende Schwefelöfen stellt die MASCHINENFABRIK A.-G. VORM. WAGNER & Co., Cöthen, her. Ähnlich ist der rotierende Ofen von MARSDEN & PAUL, Lyon-Falls, V. St. A. (*A. P.* 685 779) konstruiert.

Die verschiedenen Verwendungsarten des Schwefeldioxyds zeitigten eine erhebliche Patentliteratur über seine Herstellung aus Schwefel. In folgendem sei nur eine Anzahl der wichtigeren Patente unter Anführung einiger charakteristischer Eigenarten erwähnt.

Die kontinuierliche Entfernung der Asche des Schwefels erstrebt FISH im *D. R. P.* 62216 dadurch, daß er seinem gußeisernen, mit Bodenkühlung versehenen Schwefelofen eine eigentümlich geneigte Bodenplatte gibt, mit deren Hilfe die Asche zu einem besonderen Aschenfang gedrängt

wird. Einen Ofen, der zur Entfernung des Schwefelsäureanhydrids die Gase durch mit Eisenbohrspänen gefüllte Kammern und dann zwecks Kühlung durch besondere Kühlkammern streichen läßt, s. NÉMETHY, *D. R. P.* 48285. Schwefelöfen mit durch Luften- und -zuführung sowie durch geregelte Schwefelzuführung regulierbaren Temperaturen s. GRIMM, *A. P.* 957418; WESTGATES, *E. P.* 17348 [1911].

Öfen mit automatisch regulierbarer Luftzuführung, welche das Eintreten zu hoher Lufttemperaturen verhindert: CLAYTON, *D. R. P.* 194948; HUNT, *D. R. P.* 266518. Eine Speisung mit flüssigem Schwefel wendet A. P. 934700 an.

Rührwerke für den flüssigen Schwefel sieht MILLER, *A. P.* 1018256 vor. Öfen mit Prallplatten s. CONTAMIN, *A. P.* 996215; ODDS, *D. R. P.* 225351 (ähnlich dem MALETRA- und HERRESHOFF-Ofen).

Verbrennung des Schwefels in mehreren Stadien: W. FELD, *D. R. P.* 262326, *E. P.* 21996 [1911]; CLARK, *A. P.* 952098, 952100; THALIN, *Norw. P.* 20450; HUMPHRIES, *E. P.* 11750 [1912]; FORTIER & BERWICK, *A. P.* 1044369.

Verbrennung des Schwefels unter vorausgehender Zerstäubung: WITT, *D. R. P.* 186332, *Schering, D. R. P.* 191596; LYMAN, *A. P.* 911735; FAHRNER, *D. R. P.* 183703 (unter Anwendung von Hochdruckluft).

Diverse: NIEDENFÜHR, *D. R. P.* 249330; WHALEN, *A. P.* 1065750.

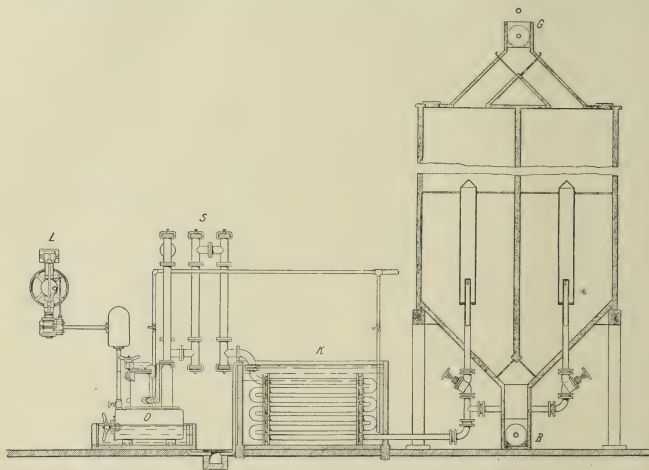


Abb. 71. Anlage für Schwefligsäurebleichung von Cerealien und körnigen Materialien der SACHSENBÜRGER MASCHINENFABRIK, Sachsenburg-Heldrungen.

L Luftpumpe; O Schwefelofen; S Sublimator; K Kühlapparat; B Bleichsilo; G Getreidezufuhr durch Transportschnecke.

Bezüglich des Abröstens von Gasmasse s. Schwefelsäure, S. 218.

Für Zwecke der Schwefelsäurefabrikation werden die Gase der älteren Schwefelofensysteme, entsprechend der niedrigen Temperatur ihrer Austrittsgase, direkt in die Kammern geleitet. Die erwähnten Öfen von BLAIR und GLOVER lassen jedoch Gase entstehen, deren Temperatur den Betrieb eines Glovers gestattet.

Für andere Verwendungszwecke wird das Schwefeldioxyd einer Reinigung und Kühlung unterworfen. Die erstere erweist sich besonders dann notwendig, wenn ein sehr unreiner, stark aschehaltiger Schwefel verwendet wurde. Die Reinigung kann durch ein Röhrensystem, den Sublimator, geschehen, welcher durch eine Anzahl von Reinigungsstutzen eine Reinigung von durch Staubansammlungen verengten Röhren leicht zuläßt (Abb. 71).

Die Verarbeitung von sehr reinem, aschefreiem Schwefel macht für viele Verwendungszwecke, namentlich für Calciumsulfitfabrikation, sogar diese einfache Reinigung entbehrlich.

Fast immer jedoch ist eine gute Kühlung erforderlich. Für eine solche werden Schlangenkühler wie in Abb. 68 oder Rohrbündelkühler (Abb. 72; ferner Bd. VII, 295) verwendet.

BABROWSKI, Grünberg (Schl.), verwendet einen Gegenstromkühlapparat, bei welchem die Gase über ein System von Weichbleikühlschlangen streichen.

Zur Absorption des gereinigten und gekühlten Schwefeldioxyds in Flüssigkeiten werden die Gase in diese mittels durchlochter Rohrschlangen eingepreßt, am besten in etagenförmig übereinander aufgestellten Holzbottichen aus Pitchpineholz. Ein Beispiel bietet Abb. 72. Mittels des Kompressors *A* wird die Luft durch den Schwefelofen und dementsprechend das Reaktionsgas durch die Apparatur im Sinne der Pfeilrichtung hindurchgepreßt.

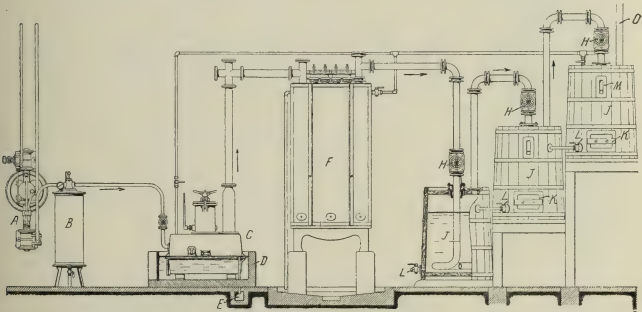


Abb. 72. Anlage zur Herstellung von Sulfitlauge der SACHSENBURGER MASCHINENFABRIK, Sachsenburg-Heildrungen.

A Luftpumpe; *B* Windkessel; *C* Schwefelofen; *D* Betonkühlbehälter desselben; *E* Wasserabflußkanal; *F* Gegenstromkühler; *H* Gasabsperrventile; *J* Laugenbottiche; *K* Mannlöcher; *L* Laugenablaßhähne; *M* Flüssigkeitsstandgläser; *O* Abzugsrohr für Abgase.

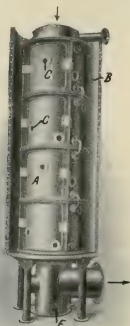
2. Abrösten von sulfidischen Erzen.

Über Gewinnung von Schwefeldioxyd durch Abrösten von Sulfiden s. Bd. X, 214.

Für die Herstellung der Calciumsulfitlauge für Sulfitcellulosefabrikation (siehe Bd. VI, 464) finden dieselben Typen von mechanischen Röstöfen zur Gewinnung von Schwefeldioxydröstgasen aus Pyriterzen Verwendung wie für die Schwefelsäurefabrikation. Dem verschiedenen Zweck entsprechend wird jedoch die Verbrennung so geleitet, daß an Schwefeldioxyd reichere Gase entstehen und die Bildung von Schwefelsäureanhydrid möglichst eingeschränkt wird. Gemäß den Schlüssen, die sich aus den Kurven von KNIETSCH (Bd. X, 285, Abb. 136) ziehen lassen, muß die gefährlichste Temperatur für dessen Bildung von 400–700° möglichst ausgeschaltet werden. Diese Temperatur kann sowohl bei dem Verbrennungsprozeß wie auf dem Wege der Gase zu den Waschtürmen auftreten. Daraus folgt, daß der Röstprozeß bei den höchst erreichbaren Temperaturen durchgeführt werden muß, u. zw. ergibt sich aus dem Abfall der *F*-Kurve, daß die Gase den

Röstofen bei ihrer Maximaltemperatur verlassen sollen. Aus diesem Grunde röstet man in den Etagenöfen für die in Rede stehenden Zwecke vorteilhaft so ab, daß die Hauptverbrennungszone nicht auf die zweite, sondern auf die oberste Etage der Röstöfen verlegt wird. Bei ihrem Austritt aus den Öfen befinden sich die Gase noch immer in einer gefährlichen Temperaturzone, solange der Flugstaub als Katalysator wirken kann. Das wirksamste Mittel, eine längere Dauer der Abkühlung der Gase von 700 auf 400° zu verhindern, ist ihre sofortige Behandlung nach dem Austritt aus dem Ofen mit Sprühwasser (s. S. 155).

Die Temperaturen auf den einzelnen Etagen der Öfen lassen sich gut mit Hilfe der Segerkegel (s. d. unter Tonwaren) beobachten. Diesen Ausführungen entsprechen nachfolgende von REMMLER auf Grund von zahlreichen Versuchen ermittelte Zahlen aus der Praxis:



Segerkegeltemperatur

Vol.-% SO₂

Gew.-% SO₃

600°

7,9

29,0

710°

10,6

3,3

750°

8,3

3,6

In der Industrie arbeitet man am besten in der Weise, daß man einen Ventilator mit verstellbarer Tourenzahl auf 2 Röstöfen arbeiten und ihn saugend wirken läßt. Bei dieser Arbeitsweise ist die beste Zugregelung dadurch gegeben, daß man die beiden Öfen aufeinander einstellen kann und nur im Notfall gezwungen ist, die Luftregulierungsschieber zu benutzen. Die Saugwirkung hat im Gegensatz zur Druckwirkung den Vorteil, daß man bei einer entstandenen Querschnittsverengung durch Erhöhung der Tourenzahl den alten Zustand leicht wieder herstellen kann, ohne Stauungen zu verursachen.

Für die bereits erwähnte rasche Kühlung der Röstgase wird der sachgemäßen Ausnützung des Wärmegefälles nach dem CARNOTSchen Prinzip auf dem Wege vom Ofen zum Kühlturm große Wichtigkeit beigemessen. Demgemäß erfolgt auch die Ausführung des Gasabzugsrohrs als Heberleitung. Die Zugwirkung, welche die Gase, wenn sie von einer heißeren nach einer kälteren

Abb. 73. Waschturm für SO₂-Gase zur Sulfitlaugenbereitung nach BLEIINDUSTRIE - A. - G. VORM. JUNG & LINDIG, Freiberg in Sachsen.

Stelle strömen, erleiden, wird durch dieses Hilfsmittel erhöht. Die Heberwirkung wird dadurch erreicht, daß die heißen Gase in einem zunächst aufsteigenden Rohr dem Ofen entnommen, dann sofort nach unten geführt und in der Wasch- bzw. Kühlanlage stark gekühlt werden. Aus diesem Grunde sowohl wie zur Verhütung von Flugstaubansammlung vermeidet man soweit als möglich wagrechte Rohre direkt hinter den Öfen.

An das absteigende Rohr der Öfen angeschlossene Waschtürme, welche eine Waschung und Kühlung der Gase mit warmem Wasser behufs Entfernung von Flugstaub und Schwefelsäure bewirken, sind so konstruiert, daß sie mit der gut verteilten Flüssigkeit entweder a) im Gleichstrom oder b) im Gegenstrom den Turm passieren.

a) Für die nach ersterem Prinzip arbeitenden Apparate sind die Waschtürme aus Bleiblech von JUNG & LINDIG typisch (Abb. 73). In diese mündet das absteigende Rohr der Öfen von oben ein, so daß die Gase während einer gleichzeitigen Berieselung mit 50° warmem Wasser nach unten streichen. Der Bleikörper A des Turmes ist mit Querröhren C durchzogen, mittels welcher eine Innenkühlung des

Turmes durch Wasserzirkulation erzielt wird, während der Kühlmantel *B* aus Eisenblech eine Außenkühlung bewirkt.

b) Im Gegenstromprinzip arbeiten die neuesten Waschtürme zur Reinigung der aus den Kieselöfen gewonnenen Schwefligsäureröstgase der ERZ-RÖST-GESELLSCHAFT M. B. H., Köln a. Rh. Sie verwendet nicht, wie bei anderen Waschsystemen üblich, Spritzdüsen, die leicht Verstopfungen ausgesetzt sein können, sondern Prallplatten zur Versprühung der Flüssigkeit.

Die Gaswäscher dieser Gesellschaft (Abb. 74) sind runde oder viereckige, etwa 6 m hohe Reaktionstürme aus Bleiblech, welche mit Lavahartgestein oder Granit in der Weise, wie unter Reaktionstürmen (Bd. IX, 387) angegeben, ausgesetzt sind und bei welchen ähnlich wie beim Gloverturm (Bd. X, 240) auf einem entsprechenden Rost eine Turmfüllung ruht. Die gleichfalls vom Ofen auf kürzestem Wege den Gaswäschern zugeführten Gase treten von unten bei *B* ein und dem durch die Röhre *H* zugeführten und auf den Prallplatten *I* gut verteilten heißen Waschwasser entgegen. Dieses sammelt sich nach Passieren des Turmes in einem Schlammfassin *D*. Durch eine Scheidewand *E* wird bewirkt, daß nur die über dem Schlamm stehende klare Flüssigkeit in die Zirkulationspumpe *G* gelangt, durch welche ein dauernder Kreislauf des Waschwassers bewirkt wird.

Diese Art der Waschung hat den Vorteil, daß das in den Turm gelangende 60–70° heiße Wasser keine schweflige Säure, dagegen sehr vollkommen Flugstaub und Schwefelsäureanhydrid aufnimmt. Dadurch wird auch ein minimaler, nur einige cbm pro Tag betragender Wasserverbrauch ermöglicht und trotzdem eine weitgehende Kühlung der Gase bewirkt.

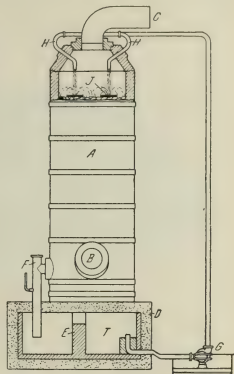


Abb. 74. Gaswäscher zur Sulfitlaugenbereitung der ERZ-RÖSTGESELLSCHAFT M. B. H., Köln a. Rh.

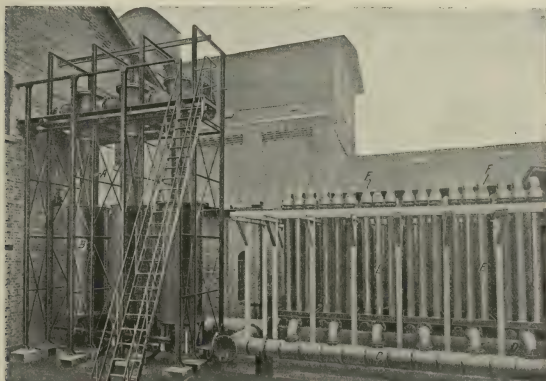


Abb. 75. Vertikal freistehender Röhrenkühlapparat der BLEIINDUSTRIE-A.-G. VORM. JUNG & LINDIG, Freiberg in Sachsen.
A Absteigende Gasrohre; *B* Waschtürme; *C* Verteilungsrohr; *D* Gußeiserne ausgebleite Kästen; *E* Vertikalkühlröhren; *F* Bogenstücke in Wasserverschlüssen eingesetzt.

Die Gaskühlung wird vervollständigt dadurch, daß die Gase noch durch Röhrenkühler gehen. Als solche sind sowohl vertikale (Abb. 75) wie horizontal liegende Systeme (Abb. 76) in Gebrauch.

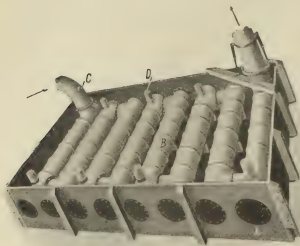


Abb. 76. Bleirohrkühler der BLEIINDUSTRIE-A.-G.
VORM. JUNG & LINDIG, Freiberg in Sachsen.

Bei den ersteren besteht das Kühlelement aus einem gußeisernen Kasten *D* mit Bleiblechauskleidung, über welchem die vertikalen, mit Außenberieselung versehenen Röhren *E* angeordnet sind. Die Überleitung der Gase aus den aufsteigenden in die absteigenden Röhren wird mittels Bogenstücke *F* aus Blei, die in Wasser verschlüssen stehen, bewerkstelligt. Durch diese letzteren wird die Reinigung erleichtert.

Ein in einem ausgebleiten, mit Wasser angefüllten Holzkasten horizontal eingelegtes Kühlsystem *B* gibt Abb. 76 wieder.

Durch einen auf das Gaseintrittsrohr gelöteten, gewöhnlich mit einem Gummistopfen verschlossenen Stutzen *C* und durch kleine, auf den Kühlröhren angebrachte und mit Wasserverschlußdeckeln abgeschlossene Stutzen *D* kann angesetzter, meist aus arseniger Säure bestehender Schlamm durch Ausspülen mit kräftigen Wasserstrahlen entfernt werden.

Gut wirksam sind auch die Z-Kühler von JUNG & LINDIG mit eckigen, Z-förmig unter günstigster Raumausnutzung in ausgebleite Holzkästen eingelegten Bleiröhren. Sie bedürfen einer guten Beaufsichtigung. Wolff.

3. Verbrennung von Schwefelwasserstoff.

Vgl. hierüber S. 213, 218.

4. Reduktion von Sulfaten.

Vgl. hierüber S. 219.

Die Gewinnung von Schwefeldioxyd aus anderen Rohmaterialien als Schwefel und Pyriten ist einstweilen von geringer Bedeutung. Hierfür kommt in Betracht das Magnesiumsulfat als Abfallprodukt der Kaliindustrie, der Gips und flüssige Hochofenschlacke.

a) Aus Magnesiumsulfat. Nach den Angaben von RIESENFELD (*J. pr. Ch.* 100, 116 [1920]) werden in Deutschland etwa 4 Million *t* Carnallit und Bergkieserit gefördert, die ungefähr 164000 *t* Schwefel enthalten, d. i. etwa $\frac{1}{3}$ der Schwefelmenge, die vor dem Kriege in Form von Kiesen eingeführt wurde.

Während reines Magnesiumsulfat sich bei etwa 1160° im Sinne der Gleichung
$$\text{MgSO}_4 = \text{MgO} + \text{SO}_2 + \text{O}$$
 zersetzt, erfolgt die Zersetzung, wie BERTHIER (*A. ch.* 22, 236 [1823]) und GAY-LUSSAC (*J. pr. Ch.* 11, 68 [1837]) gezeigt haben, bei niedrigerer Temperatur, wenn man ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Kohle erhitzt. PRECHT (*Ch. Ind.* 1881, 350; Kali 9, 295 [1915]) schlug vor, diese Reaktion technisch auszunützen. Auch die BASF hat im *D. R. P.* 300763 angegeben, daß beim Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von Kieserit und Kohle schon bei 600–700° Schwefeldioxyd entweicht und relativ reine Magnesia zurückbleibt. Auch KIEMAYER und die HANNOVERSCHEN KALIWERKE beschreiben im *D. R. P.* 312775 eine ähnliche Reaktion, während die CHEMISCHE FABRIK RHENANIA im *D. R. P.* 300716 vorschlägt, Magnesiumsulfat mit Schwefelwasserstoff zu reduzieren:
$$3\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = 3\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_2$$
 Das gleiche Verfahren beschreibt V. ERCHENBRECHER im *D. R. P.* 307752.

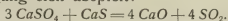
Die Reduktion des Magnesiumsulfats mit Kohle hat neuerdings RIESENFELD (l. c.) eingehend untersucht und gefunden, daß eine Mischung von Magnesiumsulfat und Kohle im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 1,5 und eine Reaktionstemperatur von 850—950° am günstigsten sind, wobei etwa 98 % des Schwefels als Schwefeldioxyd gasförmig entweichen.

Die Gewinnung von Schwefeldioxyd aus Kieserit nach dem Verfahren von PRECHT wurde 1915/16 von *Griesheim* in einem Drehofen in größerem Maßstabe durchgeführt und das Schwefeldioxyd auf Schwefelsäure weiter verarbeitet. Hierbei trat aber infolge des unvermeidlichen Chlorgehalts des Kieserits Salzsäure auf, die sich beim Bleikammerprozeß nachteilig bemerkbar machte; ferner war der Magnesiaflugstaub sehr störend. Der Betrieb wurde daher bald wieder eingestellt, da zudem der Kieserit ein relativ teures Rohmaterial ist und man für die anfallende Magnesia keine geeignete Verwertung hatte.

b) Aus Calciumsulfat. Die großen Mengen von Schwefelsäure, die im Gips und Anhydrit in der Natur vorkommen, haben viele Vorschläge zu ihrer technischen Verwertung angeregt. Ausgeführt wird zurzeit nur ein Verfahren.

1847 gab TILGHMANN an, daß beim Behandeln von glühendem Gips mit Wasserdampf neben Schwefeldioxyd und Sauerstoff auch etwas Schwefeltrioxyd entsteht. RIESENFELD (*J. pr. Ch.* [2] **100**, 157 [1920]) hat die Einwirkung von Wasserdampf auf ein Gemisch von Kohle und Gips untersucht und dabei festgestellt, daß bei 1200—1300° je nach der Wasserdampfmenge 23,6—41,8 % SO_2 und 69,3—57,4 % S neben 7,1—0,8 % H_2S entstehen. Durch Erhitzen eines Gemisches von Gips, Ton und Kohle unter Einleiten von Wasserdampf will L. BASSET nach dem *D. R. P.* 324 570 Schwefeldioxyd neben Zement erhalten.

Die BASF will in ihrem *D. R. P.* 306 313 ein Gemisch von Gips und Brennmaterial in lange oxydierende Flammen eintragen, wodurch eine Zersetzung unter Entwicklung von Schwefeldioxyd erfolgen soll. *t. Meer* erhitzt im *D. R. P.* 307 772 ein Gemisch von Gips und Calciumsulfid auf Temperaturen über 1000° oder Gips mit einer zur Bildung von Calciumsulfid unzureichenden Menge Kohle auf 1050—1150°, wobei nachstehender Vorgang sich abspielt:



Die rein thermische Zersetzung von Gips haben anscheinend Dr. BAM-BACH & Co. G. m. b. H., Köln (*Ch. Ztg.* **39**, 282 [1915]) technisch durchgeführt. Sie benutzen einen Schachtofen und als Wärmequelle Generatorgas, wobei neben Schwefeldioxyd hochwertiger gebrannter Kalk entsteht. Das Verfahren wurde während des Krieges von der ZELLSTOFFFABRIK WALDHOF in einer Einheit mit 10 t Gipsdurchsatz pro Tag ausgeführt; jedoch zeigten sich apparative Schwierigkeiten bei der mechanischen Durchführung des Prozesses, die anscheinend nicht überwunden worden sind.

Die METALLBANK UND METALLURGISCHE GESELLSCHAFT, Frankfurt a. M., zersetzt ein Gemisch von Anhydrit und Koks im Drehrostgenerator, wobei 75—80 % der theoretisch möglichen Menge Schwefeldioxyd erhalten wurden, während der anfallende, durch Aschenbestandteile verunreinigte Kalk nur Düngwert hat. Das Verfahren wurde während einer längeren Versuchsdauer auf eine hohe Stufe der Vervollkommenung gebracht.

Eine andere Verwendungsmöglichkeit des Gipses besteht darin, daß man ihn mit Ton, Sand erhitzt, wobei nach KUENZI (*W. J.* **1858**, 95) Schwefeldioxyd und Sauerstoff entweichen und der Kalk mit den Zuschlägen eine leicht flüssige Schlacke bildet. Nach dem *A. P.* 342 985 von EMMING und *E. P.* 7355 (1886) von LAKE soll bei richtiger Mischung des Zuschlags der Rückstand einen hydraulischen Zement

bilden. Obwohl HELBIG (*Ch. Ztg.* 41, 305, 325 [1917]) anführt, daß sich nach diesem Verfahren eine technische Verwertung des Gipsschwefels erzielen lasse, so ist es doch niemals in größerem Maßstabe durchgeführt worden. Wirtschaftliche Bedeutung hat es erst erlangt, als *Bayer* vorschlugen, dem Gemisch von Gips und Ton Kohle zuzusetzen, wodurch das Sulfat wahrscheinlich zuerst zu Sulfit reduziert wird, das sich leichter mit Kieselsäure unter Entbindung von Schwefeldioxyd umsetzt. Das Verfahren ist von *Bayer* während des Krieges ausgearbeitet und nach Überwindung

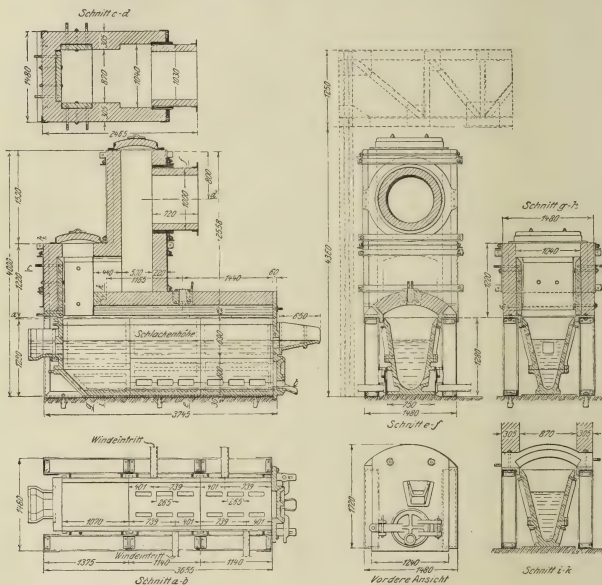


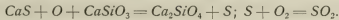
Abb. 77. Schlackenwanne für die Schwefelgewinnung aus Hochofenschlacke nach DIEHL.

mannigfacher Schwierigkeiten in den Großbetrieb übergeführt worden; es ist, soweit bekannt, zurzeit noch in Benützung. Das Erhitzen von Gips, Ton und Kohle wird in den in der Zementindustrie üblichen Drehöfen (s. Bd. VIII, 246) vorgenommen und das Schwefeldioxyd sowohl nach dem Bleikammer- als nach dem Kontaktverfahren auf Schwefelsäure bzw. Oleum verarbeitet, wobei per Drehofen 800–1000 t Oleum erzeugt werden können. Der Rückstand ist ein guter Zement, vorausgesetzt, daß er keine großen Mengen unzersetztes Calciumsulfid mehr enthält. Das Verfahren hat vor den anderen obigen Methoden den Vorteil, neben dem Schwefeldioxyd noch den wertvollen Zement zu erzeugen.

c) Aus Hochofenschlacke. Diese enthält nach den Bd. IV, 398 ff. gemachten Angaben Schwefel in Form von Schwefelcalcium. Der Schwefelgehalt beträgt 1–2,25 %,

durchschnittlich wohl 1,5 % L. H. DIEHL (*St. u. E.* 1921, Nr. 25) hat vorgeschlagen, durch Einblasen von Luft in die flüssige Schlacke den Schwefel als Schwefeldioxyd auszutreiben und dieses in Schwefelsäure, Sulfite u. s. w. überzuführen (*D. R. P.* 299 151, 304 381).

Bei der Oxydation des Calciumsulfids geht dieses in Calciumoxyd über, das von dem Metasilicat aufgenommen wird unter Bildung von Orthosilicat:



Der Schwefel wird bei ungenügender Zuführung von Luft als solcher von dem Gas mitgeführt, bei reichlicher Luftzuführung dagegen zu Schwefeldioxyd verbrannt. Die entweichenden Gase enthalten etwa 5–6 Vol.-% SO_2 .

DIEHL hat dann weiter gezeigt, daß man den SO_2 -Gehalt weiter erhöhen kann, wenn man gleichzeitig in die flüssige Schlacke Gips (Anhydrit) einträgt, wobei auch der S-Gehalt des Gipses restlos in Form von Schwefeldioxyd gewonnen wird, und das gebildete CaO sich im Metasilicat der Schlacke löst (s. auch *D. R. P.* 301 613).



Das letztere Verfahren benutzt also hierfür die oben erwähnte, im *D. R. P.* 307 772 von *t. Meer* niedergelegte Reaktion, hat aber den technisch außerordentlich wichtigen Vorteil, daß hierbei keine äußere Wärmezufuhr benötigt wird, sondern die in der flüssigen Hochofenschlacke vorhandene hohe Temperatur dafür herangezogen wird.

DIEHL benutzt für sein Verfahren die in Abb. 77 dargestellte Schlackenwanne.

Diese besteht aus einer Anzahl Formstücken aus Hämatiteisen, in welche Kühlrohre für Wasserrumlauf eingegossen sind. Den Boden der Wanne bilden Rinnstücke, in denen auf jeder Seite je 3 Öffnungen für das Einsetzen von Düsenkörpern vorgesehen sind. Je nach der Zahl der in diese Öffnungen eingelegten, aus Hämatitguß hergestellten Platten kann man 2, 3 oder 4 Schlitzdüsen übereinander erhalten. Auf den Rinnstücken sind wassergekühlte, die Seitenwände bildende Platten aufgesetzt. An der Einlaufseite ist ein kastenartiger Rinneneinsatz befestigt, in den die Zulaufrinne mit nach dem Hochofen zu ansteigendem Boden eingelegt wird. An dem Auslaufende ist eine mit ansteigendem Boden versehene Ablaufschauze für die Schlacke angebracht. Die Wände des niederen Vorkamins sind mit wassergekühlten Platten ausgekleidet, von denen die angespritzte Schlacke sich leicht abstoßen läßt.

Vor dem Einlaufen der Schlacke vom Hochofen wird der Windschieber für die Luftkästen geöffnet und die Schlacke dann einlaufen gelassen. Sobald die Wanne voll ist und zum Überlaufen kommt, schließt die flüssige Schlacke sowohl die Einlauf- wie die Auslauföffnung selbsttätig ab. Das durch das Durchblasen der Luft durch die flüssige Schlacke erhaltene Gas streicht dann unter dem Gewölbe nach dem Vorkamin, dann durch den Fuchs in das Hauptkamin, aus dem es in die ausgemauerte Gasleitung eintritt. Nach Beendigung des Schlackenlaufs wird das im unteren Teil der Arbeitstür vorgesehene Stichloch geöffnet, die Schlacke ablaufen gelassen, hierauf die Arbeitstür geöffnet und die angesetzten Schlackenschalen über den Winddüsen, am Vorkamin, an der Ein- und Auslauföffnung, abgestoßen.

Die Temperatur des aus der Schlacke entweichenden, etwa 6 Vol.-% SO_2 enthaltenden Betriebsgases beträgt etwa 930–950°. Das Ausbringen des Schwefels hängt neben dem Schwefelgehalt von der Temperatur der flüssigen Schlacke ab, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht.

Art der Hochofenschlacke und Beschaffenheit	$CaSO_4$ - Zusatz	Einlaufschlacke % S	Auslaufschlacke % S	S-Ausbringen in % des Schlackengewichts	
				aus der Schlacke allein	aus der Schlacke und Anhydrit
1. Thomaseisen, gut, warm . .	—	1,31	0,79	0,52	—
2. " lang, kalt . .	—	1,42	0,96	0,46	—
3. " hochgar, heiß . .	—	2,03	1,25	0,78	—
4. " " " " . .	0,60	1,70	1,09	0,61	0,78
5. " gut, warm . .	0,66	1,56	1,01	0,55	0,68
6. " kurz, kalt . .	0,65	1,35	0,89	0,46	0,61
7. Stahleisen, heiß, dünnflüssig .	—	2,35	0,97	1,38	—
8. " " " " . .	—	2,44	1,26	1,18	—
9. " " " " . .	—	2,40	1,15	1,25	—
10. Hämatiteisen, sehr heiß . .	—	2,26	1,03	1,23	—

Das aus 10 erblasene Gas enthielt 10,37 Vol.-% SO_2 , 1,2 Vol.-% CO_2 , 3,8 Vol.-% O, 84,63 Vol.-% N.

Für gewöhnlich enthielt das Betriebsgas 9,5–10,5 Vol.-% Sauerstoff und 5–6 Vol.-% SO_2 und nach Zusatz von Anhydrit 6,5–10 Vol.-% SO_2 .

Das Verfahren wurde auf der GUTE-HOFFNUNGS-HÜTTE, Oberhausen, während des Krieges ausgearbeitet und das Schwefeldioxyd zur Herstellung von Natriumsulfid benutzt. Die durch Verblasen von Hochofenschlacke gewonnenen schwefeldioxydhaltigen Gase sind frei von Arsen, Halogen, Schwefel, Staub und enthalten nur geringe Mengen von Kaliumbisulfat und eignen sich daher sehr gut zur Herstellung reiner Schwefelprodukte.

Das Verfahren erscheint mir außerordentlich wichtig, da die für die Gewinnung des Schwefeldioxyds erforderliche Apparatur sehr einfach ist und zum Unterschied von allen bisher beschriebenen Methoden keinerlei Zufuhr von Wärme benötigt, da die flüssige, aus dem Hochofen kommende Schlacke ja eine Temperatur von etwa 1600° besitzt. Die geblasene Schlacke kann natürlich in bekannter Weise (Bd. VIII, 258, 265) weiter verarbeitet werden. Ein Nachteil des Verfahrens ist der Umstand, daß die Gewinnung natürlich nur eine intermittierende ist, die von den Abstichzeiten des Hochofens abhängig ist. Durch Zusammenschalten einer Anzahl von Hochöfen mit verschiedenen Abstichzeiten und ev. Einschalten von Holzkohle-Absorptionsanlagen gemäß *D. R. P.* 304 262 (*Bayer*) (s. u.) ließe sich wohl ein regelmäßiger Schwefeldioxydstrom gewinnen. Da vor dem Kriege etwa 20 Million. *t* Hochofenschlacke erzeugt wurden mit einem Schwefelgehalt von etwa 1,5 %, so ließen sich nach dem DIEHLSchen Verfahren aus den darin enthaltenen 300 000 *t* Schwefel etwa 100–150 000 *t* nutzbringend in Form von Schwefeldioxyd auf einfache Weise verwerten.

Die zahlreichen anderen Vorschläge, um aus Gips, Natriumbisulfat und Sulfitablauge Schwefeldioxyd zu gewinnen, sind ohne technische Bedeutung und wird diesbezüglich auf LUNGE, Handbuch der Schwefelsäureindustrie 1916, 574 ff., 1413 ff. verwiesen.

F. Ullmann.

5. Gewinnung von Schwefeldioxyd aus Gasgemischen.

Mit Wasser berieselte Kalksteintürme absorbieren das Schwefeldioxyd nur unvollkommen. Gewöhnlich verbleiben 1–2 % SO_2 in den Abgasen. Das *A. P.* 1077 243 vermeidet dies dadurch, daß die oberste Abteilung derartiger Türme mit befeuchteten Blöcken von calcinierter Soda beschickt wird. Anwendung von Magnesiumhydroxyd oder Aluminiumhydroxyd s. *D. R. P.* 17100 und *J. Ch. I.* 1882, 165; BAUSERT, *E. P.* 21476 [1912].

Holzkohle. In neuerer Zeit sucht man zur Entfernung geringer Schwefeldioxydmengen aus Abgasen die Adsorptionsfähigkeit der Holzkohle oder Knochenkohle für Schwefeldioxyd, welche auch bei sehr großer Verdünnung dieses letzteren durch andere Gase vollkommen ist, zu verwerten (*Ch. Ztg.* 45, 97 [1921]). Bei dem darauf beruhenden Verfahren von *Bayer* (*D. R. P.* 304 262) wird das Schwefeldioxyd aus der Kohle in der Weise gewonnen, daß man sie unter Weiterbewegung im Gegenstromprinzip vorsichtig erhitzt und dadurch Bildung von Kohlenoxysulfid aus Schwefeldioxyd und Kohle vermeidet. Ähnlich arbeitet *A. P.* 1145 579. Holzkohle bei 300–400° wurde zu diesem Zwecke, jedoch ohne Erfolg, schon im *E. P.* 189 [1879] vorgeschlagen. Es scheint, als ob Carboraffin (s. Bd. VII, 89) für derartige Zwecke besonders geeignet ist. Bezüglich Gewinnung von Schwefeldioxyd aus Hüttenrauch sei verwiesen auf HERING, Verdichtung des Hüttenrauchs, Stuttgart 1888; SCHNABEL, Metallhüttenkunde II, 58 ff.

Durch Behandlung mit Wasser in Rieseltürmen kann man Gasen sehr geringe Mengen von Schwefeldioxyd nicht entziehen, wahrscheinlich weil die beigemischten

Gase einen Teil der schon absorbierten schwefligen Säure wieder austreiben. Günstiger, wenn auch nicht vollkommen, wirkt in Wasser feinst verteilte Kalkmilch; doch ist dieses Verfahren wegen des erforderlichen großen Überschusses von Kalk zu unrentabel, um praktische Verwendung finden zu können. Nicht ungünstige Resultate erzielt man in Türmen, welche mit Kalksteinen ausgelegt sind.

Hochprozentiges Schwefeldioxyd von etwa 75 % SO_2 -Gehalt wird zu Zwecken der Ungeziefervertilgung durch Verbrennen einer Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff in besonderen Öfen gewonnen (*Ch. Ztrbl.* 1921, II, 531). Es genügt aber für diese Zwecke, Schwefelkohlenstoff in eisernen Gefäßen zu verbrennen (s. Schädlingsbekämpfung, Bd. X, 57).

Zu erwähnen ist noch, daß die Abgase der Schwefelsäureanhydrid-Kontaktöfen Schwefeldioxyd enthalten, das zweckmäßig auf Natriumsulfit verarbeitet wird.

Flüssiges Schwefeldioxyd.

Das zur Verflüssigung erforderliche reine Schwefeldioxyd wird industriell heute fast nur nach dem Verfahren von HÄNISCH und SCHRÖDER (*D. R. P.* 26181, 27581,

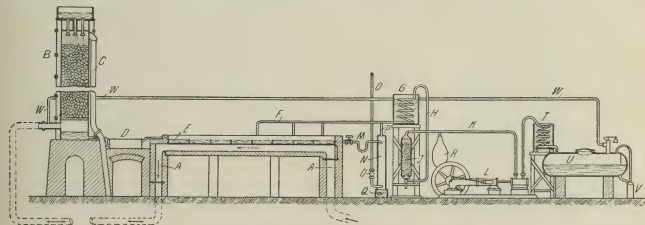


Abb. 78. Schema der Apparatur zur Herstellung von schwefliger Säure nach HÄNISCH und SCHRÖDER.

36721) gewonnen (*Z. angew. Ch.* 1888, 448). Dieses wurde von der A.-G. FÜR ZINKINDUSTRIE VORM. WILH. GRILLO in ihren Zinkhütten zu Hamborn zwecks nutzbarer Verwendung der Blenderöstgase aufgenommen.

Das Verfahren beruht darauf, daß aus den Röstgasen durch Wasser das Schwefeldioxyd in einem Koksturm absorbiert und aus der so gewonnenen, dünnen, wässerigen Lösung unter Zuhilfenahme von Dampf in einer Weise ausgetrieben wird, daß man dazu nur eine relativ geringe Menge Kohle verbraucht.

Die für das Verfahren gebräuchliche Apparatur ist schematisch in Abb. 78 dargestellt.

Die bei A eintretenden Röstgase gelangen unter die Bleipfanne E, an welche sie ihre Wärme zum Erhitzen der Schwefligsäurelösungen abgeben, und dann in den hohen Koksturm B. Durch Berieselung mit genügend kaltem Wasser wird das in den Gasen enthaltene Schwefeldioxyd so vollkommen absorbiert, daß die durch C, nötigenfalls unter Verwendung von Ventilatorzug, in den Kamin entweichenden Abgase nur noch 0,05 Vol.-% SO_2 enthalten. Die resultierende wässerige Lösung enthält 10 kg SO_2 im cbm. Sie fließt in die langgestreckten, weitlumigen, von heißer Ablauge im Gegenstrom umspülten Schlangenhöfen des Vorwärmeapparates D, unten ein- und oben austretend.

Die vorgewärmte Flüssigkeit fließt in die gasdicht abgedeckten Bleipfannen *E*, deren Erhitzung mittels der im Gegenstrom durch den Kanal *A* ziehenden Röstgase erfolgt. In den Pfannen, die dem Gaseintritt am nächsten liegen, erreicht die Flüssigkeit ihren Siedepunkt. Die entweichenden Gas- und Wasserdämpfe gelangen durch Rohr *F* in die wassergekühlte Spiralschlange *G* und dann durch Rohr *H* in den kleinen Trockenturm *J*. In diesem werden die letzten Reste Feuchtigkeit durch trockenes Chlorcalcium oder besser durch mit Schwefelsäure verieselten Koks entfernt. Das völlig trockene Gas gelangt durch Rohr *K* in den Kompressor *L*. Die aus den heißesten Bleipfannen *E* abfließende Flüssigkeit enthält, selbst bei der bis zum Siedepunkt erfolgenden Erhitzung, immer noch geringe Mengen Schwefeldioxyd. Sie wird deshalb durch ein mit Hahnregulierung und ein als Flüssigkeitsabschluß U-förmig gebogenes Rohr in die Kolonne *N* geleitet, wo sie mit Hilfe von genau reguliertem Wasserdampf, der durch Rohr *O* entgegenströmt, völlig von Schwefeldioxyd befreit wird. Die Wasserdämpfe werden durch Einführen von fein verteiltem Wasser, welches von der Decke der Kolonne aus ihnen entgegenrieselt, kondensiert (s. u.).

Das in der Kühlschlange *G* kondensierte Wasser fließt ebenfalls in den Kolonnenapparat *N* und gibt dort sein Schwefeldioxyd ab. Die heiße unerschöpfte Lauge fließt durch Rohr *Q* der Kolonne ab und wird mittels Rotationspumpen in den Vorwärmeapparat *D* gepumpt, wo sie zur Vorwärmung der aus Turm *B* kommenden Lösungen dient. Über die Konstruktionseinzelheiten des mit Kühlmantel versehenen Kompressors *L* s. Bd. V, 688 und Bd. VI, 642. Zur besseren Regulierung der Kompression des gasförmigen Schwefeldioxyds wurde früher häufig ein imprägnierter Taffetsack *R* benutzt, nach dessen Größe die Bewegung des Kompressors *L* gerichtet wurde. Zur Verflüssigung des Schwefeldioxyds genügt infolge seiner hohen kritischen Temperatur (s. Bd. V, 683) je nach der Jahreszeit ein Druck von 2–3,5 *Atm*.

Das komprimierte Gas gelangt in die Schlange *T*, wird dort verflüssigt und läuft in den starkwandigen schmiedeeisernen Kessel *U*, aus dem die Flüssigkeit in eiserne Flaschen *V* oder in Kesselwagen übergefüllt wird.

Die immer mitgerissenen Mengen Stickstoff und Sauerstoff gelangen durch das mit Sicherheitsventil über dem Kessel versehene Rohr *W* in den Absorptionsturm.

Der als Kolonnenapparat *N* bezeichnete Teil der geschilderten Einrichtung ist ein wichtiger Teil derselben, da er die schwierige Aufgabe erfüllt, Schwefeldioxyd von großen Mengen beigemengten Wasserdampfes durch direktes Einspritzen von kaltem Wasser zu trennen.

Dabei wird die aus folgender Tabelle ersichtliche Verminderung des Gehalts von Schwefeldioxyd bei steigender Temperatur in günstigster Weise verwertet.

Gehalt gesättigter Lösungen von SO_2 :

bei 20°	8,6% SO_2	bei 50°	4,9% SO_2	bei 90°	0,9% SO_2
„ 40°	6,1% „	„ 70°	2,6% „	„ 100°	0,1% „

Früher wurde für diese Operation ein im unteren Teil mit Steinzeugkolonnen und im oberen Teil mit Koks gefüllter Turm verwendet (*D. R. P.* 39721), bei welchem die mit Wasserdampf gesättigten Gase unten ein- und oben austraten. Auf den Koks rieselte aus einer Brause eine sorgfältig regulierte Wassermenge. Diese letztere kondensierte in dem oberen Teil des Turmes Wasserdampf, wobei wieder etwas Schwefeldioxyd in Lösung ging. Diese Lösung rieselte jedoch in dem unteren Teil immer neuen Mengen heißen Wasserdampfes und heißem Gase entgegen und wurde durch diese infolge der Konstruktion des Turmes völlig von Schwefeldioxyd

befreit, so daß das sich im unteren Teil des Turmes sammelnde Wasser von 95–100° nur noch Spuren davon enthielt. Heute werden Türme von der Konstruktion des *D. R. P.* 36721 nicht mehr verwendet. Ihre Funktionen erfüllen nach dem *D. R. P.* 52025 gebaute Türme. Dieses letztere Patent beschreibt einen viereckigen, geteilten, aus Bleiblech hergestellten Kochturm, dessen eine Hälfte mit geeignetem Füllmaterial beschickt ist und dessen zweite leere Hälfte ein Befahren gestattet. Dadurch ist es möglich, Partien des Füllmaterials des gefüllten Turmes gegebenenfalls umzuwechseln.

Außer bei der A.-G. FÜR ZINKINDUSTRIE VORM. WILHELM GRILLO, Hamborn, ist deren Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Schwefeldioxyd in der SCHLESISCHEN A.-G. FÜR BERGBAU UND ZINKHÜTTENBETRIEB, Lipine (O.-S.) in Betrieb.

Des weiteren stellen in Deutschland Schwefeldioxyd noch KUHNHEIM A.-G., Rheinau in Baden, und die BASF her.

Untersuchung. Qualitativer Nachweis. Durch den charakteristischen Geruch lassen sich selbst außerordentlich geringe Mengen von Schwefeldioxyd erkennen. Bei Gegenwart stark riechender Substanzen absorbiert man die Gase in Natriumcarbonatlösung und analysiert diese systematisch. Empfindliche, jedoch nicht eindeutige Reagenzien auf Schwefeldioxyd sind Kaliumjodatstärkepapier und Kaliumferricyanid-Ferri-chloridpapier. Sehr empfindlich ist die Methode der Reduktion von Schwefeldioxyd durch reines, am besten granuliertes Zink zu Schwefelwasserstoff und Nachweis dieses letzteren mittels Nitroprussidnatriums oder Bleiacetapapiers. Diese Methode wird zum Nachweis von Schwefeldioxyd in geschwefelten Cerealien, Hopfen u. dgl. (s. Bd. II, 520) benutzt und ist auch zum Nachweis von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure verwendbar.

Quantitative Bestimmung. Bei Titrationsverfahren ist zu berücksichtigen, daß sich Lackmus nicht benutzen läßt, mit Methylorange der Umschlag genau bei Bildung von NaHSO_3 eintritt (1 *ccm* *n*-Natronlauge = 0,06406 *g* SO_2), während mit Phenolphthalein nach Bildung des normalen Salzes Na_2SO_3 der Farbumschlag erfolgt (1 *ccm* *n*-Natronlauge = 0,03203 *g* SO_2). Dieses Verhalten wird auch verwendet, um Schwefeldioxyd neben starken Mineralsäuren zu bestimmen, indem man eine Probe mit Methylorange, eine weitere mit Phenolphthalein titriert und aus der Differenz der bei beiden Titrationen verbrauchten *ccm* *n*-Alkalilauge die Menge des SO_2 berechnet.

Schweflige Säure in wässriger Lösung kann auch mit n_{10} -Permanganatlösung und n_{10} -Jodlösung bestimmt werden. Gewichtsanalytisch läßt sich die Bestimmung durch Oxydation mit Halogen (am bequemsten Jodlösung) sowie mit Wasserstoffsulfoxid zu Schwefelsäure und Fällung dieser als Bariumsulfat durchführen. Schwefeldioxyd in Öleum s. S. 316 u. *Ch. Ztg.* 38, 61 [1914]. Schwefeldioxyd neben Schwefelwasserstoff (z. B. in den Abgasen des CLAUS-Ofens) s. LUNGE, *I. Ch. I.* 9, 1018 [1890].

Für die Bestimmung des Schwefeldioxyds in den Röstgasen benutzt man meist die Methode von REICH. Bei dieser wird das Gas durch ein gemessenes Volumen von Jodlösung, der etwas Stärkelösung zugesetzt ist, so lange durchgesaugt, bis die blaue Färbung verschwindet. Aus dem Volumen des durchgesaugten Gases im Verhältnis zu den angewandten Jodmengen läßt sich der Prozentgehalt an Schwefeldioxyd berechnen nach Gleichung: $2 \text{ J} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ HJ} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Der ursprünglich von REICH benutzte Apparat wurde von LUNGE wesentlich verbessert (s. LUNGE, Handbuch 612) und erlangte außerordentliche Verbreitung besonders in der Schwefelsäureindustrie. Weitere Verbesserungen erhielt der Apparat von WINKLER und von H. RABE (s. *Ch. Apparatur* 1914, 20) besonders durch Einführung eines Zweigweghahnes, welcher bequem die Einführung des zu prüfenden Gases in den Apparat gestattet (Abb. 79). Die Arbeitsweise damit ist, wie folgt: *A* ist ein Aspirator, dessen Hals durch den Schlauch *B* mit der 3fach tubulierten Reaktionsflasche *C* von 250–300 *ccm* Inhalt verbunden ist. Der Tubus rechts besitzt ein bis zum Boden reichendes Gas-einleitungsrohr *D*, das durch geeignete Einstellung des an ihm angebrachten Zweigweghahnes mit der Gasentnahmestelle verbunden werden kann. In die Reaktionsflasche *C* wird Stärkelösung und 10 *ccm* n_{10} -Jodlösung eingefüllt. Mittels des Zweigweghahns wird durch Leitung *G* das zu untersuchende Gas, nötigenfalls unter Benutzung einer Gummisaugpumpe, bis an das Einleitungsrohr herangeführt, indem man ihn auf die Ableitung *E* einstellt. Während der Zeit des Leerdurchleitens wird durch Öffnung des Wasserablaufhahnes *E* der Ausgleich der Luft des Absorptionsgefäßes mit der Atmosphäre hergestellt, so daß unmittelbar nach der Auswechslung der Meßzylinder die Absorption durch Umschaltung des Zweigweghahnes eingeleitet und durch Schütteln mittels der Aufhängestange *F* beschleunigt wird. Dieses letztere hat den Vorzug vor dem bei den früheren Methoden üblichen Schütteln mit der Hand, daß die Temperatur des Absorptionsgefäßes nicht verändert wird und man deshalb in der Menge des abgeflössenen Wassers das genaue Maß für das nach der Absorption verbleibende Restgas hat. Man saugt langsam durch Ausfließenlassen des Wassers aus *A* das Gas durch *C*, bis

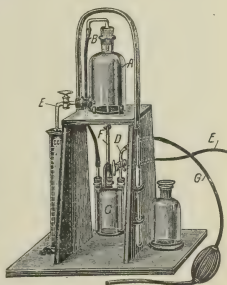


Abb. 79. REICHscher Apparat in der von RABE verbesserten Form.

Entfärbung eintritt, worauf man den Hahn von *E* rasch schließt und das Volum des ausgelaufenen Wassers im Meßzylinder abliest.

Nach obiger Gleichung entsprechen 10 *ccm* n_{10} -Jodlösung 0,032 g $\text{SO}_2 = 10,95 \text{ ccm } \text{SO}_2$ bei 0° und 760 *mm*. Sind in den Meßzylinder 130 *ccm* Wasser gelaufen, so entsprechen diese einem gleichen Volum durchgesaugter, von der Jodlösung nicht absorbierbarer Gase. Im ganzen wurden demnach $130 + 10,95 = 140,95 \text{ ccm}$ Röstgas angesaugt.

Aus folgenden Ansatz ergibt sich der Prozentgehalt:
$$\frac{10,95 \times 100}{140,95} = 7,77 \%$$

Die Gesamtsäuren in Röstgasen werden nach LUNGE (s. Handbuch) bestimmt, indem man in die Absorptionsflasche des REICHSCHEN Apparats an Stelle von Jodlösung n_{10} -Natronlauge, die mit etwas Phenolphthalein als Indicator versetzt ist, einfüllt und Schwefeldioxyd durchstreichen läßt, bis die Lösung farblos ist. Eine gute Verteilung des Schwefeldioxyds erzielt man durch ein mehrfach mit kleinen Löchern versehenes Rohr oder ähnliche Einrichtungen. Die Methode ergibt die Gesamtsäure als SO_2 . Subtrahiert man von ihr die Menge des Schwefeldioxyds, die sich nach REICH ergibt, so kann man aus der Differenz das Schwefelsäureanhydrid berechnen (s. auch REMMLER, l. c.).

Die neue Methode von SANDER zur Bestimmung des Schwefeldioxyds (*Ch. Ztg.* 45, 261 [1921]), beruht auf der Bildung von Chlorquecksilbersulfonsäure und Salzsäure bei Einwirkung von Quecksilberchlorid auf eine Natriumbisulfatlösung: $\text{NaHSO}_3 + \text{HgCl}_2 = \text{NaHgSO}_3\text{Cl} + \text{HCl}$. Für die praktische Ausführung der Methode leitet man die Röstgase durch ein gemessenes Volum von n_{10} -Natronlauge, die mit einigen Tropfen Methylorange gelb gefärbt ist, hindurch, bis die Lauge eben neutralisiert, also die Bildung von NaHSO_3 , bei Gegenwart von SO_2 , auch von Na_2SO_3 , eingetreten ist. Dann gibt man einen genügenden Überschuß von Quecksilberchloridlösung zu, worauf die Lösung sofort infolge der in obiger Gleichung gezeigten Salzsäurebildung wieder sauer reagiert (Rötung des Indicators) und mit n_{10} -Natronlauge auf neutral titriert wird. Die erste Titration ergibt wie bei der LUNGESCHEN Methode den Gehalt der Röstgase an Schwefeldioxyd — Schwefeltrioxyd, die zweite Titration denjenigen an Schwefeldioxyd allein. 1 *ccm* n_{10} -Natronlauge entspricht gemäß obiger Gleichung 6,4 *mg* SO_2 . Die Bestimmungen lassen sich im REICHSCHEN Apparate ausführen. Zwecks rascheren Arbeitens modifiziert SANDER ihn (in obiger Abhandlung abgebildet) in der Weise, daß er dessen Absorptionsflasche in einem trichterförmig vertieften Boden einen Ablaufhahn gibt. Man beschickt diese Absorptionsflasche mit 200 *ccm* Wasser, 10 *ccm* n_{10} -Natronlauge und einigen Tropfen Methylorange. Nach deren Titration mit den durchgeleiteten Röstgasen läßt man durch den Bodenhahn die Flüssigkeit in einen ERLÉNMEYER-Kolben abfließen, spült nach und titriert mittels n_{10} -Natronlauge auf neutral. Der besondere Wert der Methode beruht darauf, daß sie noch genauer als die kombinierte REICHSCHEN und LUNGESCHEN Methode den Gehalt der Röstgase an Schwefeldioxyd bestimmen läßt und sogar dieses noch zu ermitteln gestattet in Fällen, wo erstere Methode versagt.

Verwendung. Bezüglich der Verwendung in größtem Maßstabe zur Schwefelsäurefabrikation s. d. Über die wichtige Verwendung zur Sulfitzellstofffabrikation s. Bd. VI, 464. Über Anwendung für das Schwefligsäureverfahren in der Leimfabrikation s. Bd. VI, 35 ff. Verwendung bei metallurgischen Prozessen s. Bd. VII, 433. Benutzung zur Darstellung von Schwefelwasserstoff durch Überleiten des Gases mit Wasserdampf über glühenden Koks für Zwecke der Metallurgie s. Bd. VII, 446. Über die verschiedenartige Anwendung des Schwefeldioxyds zu Bleichzwecken s. Bd. II, 658 f., 668, 675; Bd. VI, 33 (Leimfabrikation), 156 (Gespinnstfasern). Die Bleichung des gelben Maismehles zu schneeweißen Produkten erfolgt ebenfalls mittels Schwefeldioxyds. Auch Malz und Rohrzucker (s. Zucker, unter Nachsaturation) lassen sich durch Schwefeldioxyd und seine Salze bleichen. Als Antichlor dienen Schwefeldioxyd und seine Salze bei der Chlorbleichung von Wolle, Stroh, Papier u. dgl. Verwendung als Reduktionsmittel in der Färberei s. Bd. V, 187. Zur Herstellung von Sulfiten und Thiosulfaten s. d. und Calciumthiosulfat, Bd. II, 228; Chromsulfid, Bd. III, 549. Darstellung anderer chemischer Präparate mit Hilfe von schwefliger Säure s. z. B. Borsäure, Bd. II, 733; Chromalaun, Bd. III, 545; Kupferchlorür, Bd. VI, 482; Sulfinsäuren, Bd. II, 381 (s. auch Reduktion, Bd. IX, 423). Verwendung zur Reinigung von Aldehyden s. Bd. II, 303. Über die Verwendung zur Ungezieferbekämpfung s. Schädlingbekämpfung, Bd. X, 57. Über die bereits erwähnte Desinfektionswirkung s. Bd. III, 688, 703; Bd. VI, 38.

Die gärungs- und fäulnishemmende Wirkung wird beim Schwefeln der Wein- und Bierfässer benutzt, ferner in der Leimfabrikation zum Konservieren der dafür nötigen Knochen (s. Bd. VI, 38). Weiter dient Schwefeldioxyd zur Konservierung von Hopfen, Därmen und komprimierten Gemüsen. Da Schwefeldioxyd die Ver-

brennung nicht unterhält, ist es als Flammenschutzmittel geeignet (s. Bd. V, 559). Bei Bränden in Schornsteinen verbrennt man auf ihrer Sohle Schwefel.

Die wichtigste Verwendung flüssigen Schwefeldioxyds ist die in der Kälteindustrie, speziell zum Betrieb von Kaltluftmaschinen und Kaldampfmaschinen (Bd. VI, 636; s. auch Bd. VI, 658). Von Bedeutung ist auch das EDELEANUSCHE Verfahren zur Reinigung von Petrolölen mit flüssigem Schwefeldioxyd (Bd. IV, 676).

Versuche, es anderweitig als Lösungsmittel zu verwenden, z. B. von fetten Ölen, ferner von Anthrachinon (Bd. I, 462), führten bis jetzt noch nicht zu praktischen Ergebnissen.

Schweflige Säure und ihre Salze. Die schweflige Säure ist nicht im reinen Zustande, sondern nur in wässriger Lösung bekannt. Sie ist eine 2basische schwache Säure, deren normale Salze (Sulfite) der Formel Me_2SO_3 , deren saure Salze (Bisulfite) der Formel $MeHSO_3$ entsprechen. Die wässrige Lösung des neutralen Natriumsalzes reagiert alkalisch. Die Sulfite reagieren im Sinne der beiden tautomeren Formen I und II: I. $(NaO)_2SO_3$, II. $Na(NaO)SO_3$, wobei I 4wertigen, II 6wertigen Schwefel enthält.

Von technischer Bedeutung sind die Sulfite von Kalium, Natrium und Calcium sowie das Natriumbisulfit.

Die Sulfite zeigen viele Analogie mit den kohlen sauren Salzen, mit welchen sie isomorph sind. Die neutralen Sulfite sind geruchlos, mit Ausnahme derjenigen der Alkalien und des Ammoniaks in Wasser sehr schwer löslich, werden aber leicht von wässriger schwefliger Säure aufgenommen. Sie krystallisieren theils mit, theils ohne Krystallwasser. Die Silber-, Blei-, Barium- und Strontiumsalze sind wasserfrei, analog den entsprechenden Carbonaten. Die Bisulfite zersetzen sich unter dem Einfluß der Atmosphärrilien unter Verlust von Schwefeldioxyd und Bildung von Sulfat. Die sauren Salze sind sämtlich in Wasser löslich. Beim Erhitzen zerfallen die Alkalisalze, das Bleisalz und einige andere Salze der Schwermetalle unter Sulfat- und Sulfidbildung; die Salze der Erdalkalimetalle zerfallen in Schwefeldioxyd und -oxyd. Beim Erhitzen mit Kohle, Natrium, Eisen, Zink, Zinn und im Wasserstoffstrom gehen die meisten Sulfite in Sulfide über. Durch Zinkstaub werden wasserlösliche Sulfite zu Hydrosulfiten (s. Bd. VI, 475) reduziert. Durch Behandeln mit Schwefel gehen die im Wasser gelösten Alkalisulfite in thioschwefelsäure und trithionsäure Salze über, desgleichen unter dem Einfluß von Alkalisulfiden. Die trockenen Salze bilden mit Phosphoroxychlorid Thionylchlorid. Durch Säuren werden sämtliche Sulfite unter Bildung von Schwefeldioxyd zersetzt.

Allgemeine Bildung von Sulfiten. 1. Durch Auflösen von Metallen oder Metalloxyden in wässriger, schwefliger Säure.

2. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in wässrige Lösungen von Hydroxyden oder Carbonaten oder deren Suspensionen in Wasser.

3. Durch Umsetzung von schwefligsauren Alkalien mit löslichen Salzen anderer Metalle.

4. Bei Zersetzung von Trithionsäure und Tetrathionsäure mittels überschüssiger Alkalien.

Technische Bedeutung haben nur die unter 1 und 2 angeführten Methoden.

Aluminiumsulfit. Es ist nur ein basisches Salz bekannt, welches beim Erwärmen leicht Wasser und Schwefeldioxyd verliert und Aluminiumhydroxyd hinterläßt. Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Wasser, das suspendiertes, frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd enthält, entsteht eine mattgraue Lösung, welche beim Eindampfen ein graues, feinkörniges Pulver ausscheidet. Es besitzt die Zusammensetzung $Al_2O_3SO_3 + 3H_2O$ (J. pr. Ch. 37, 37 [1888]). Dasselbe Salz entsteht beim Behandeln von Aluminiumsulfat und krystallisiertem Natriumsulfit mit möglichst wenig Wasser bei Wasserbadtemperatur, u. zw. bleibt zunächst das entstehende Aluminiumsulfit in Lösung, während Natriumsulfat auskrystallisiert. Aus der Mutterlauge desselben scheidet sich bei 74° das Aluminiumsulfit aus. Über Verwendung des Salzes zum Reinigen von Gerbstoffextrakten s. Bd. VI, 130.

Ammoniumsulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Farblose, dünne, monosymmetrische, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. Beim Liegen an der Luft erfolgt verhältnismäßig rasch eine Oxydation zu Ammoniumsulfat, weshalb beim Aufbewahren sorgfältiges Fernhalten von Luft unerlässlich ist. Das Salz wird hergestellt durch Einleiten von Schwefeldioxyd in stark gekühlte konz. Ammoniakflüssigkeit bis zur Neutralisation und Auskrystallisierenlassen. Unterläßt man die Kühlung, so steigt durch die Reaktionswärme die Temperatur bis nahe an 100° , und aus der Lösung krystallisiert ein dem Kaliummetabisulfid analoges Ammoniumsalz aus (*J. pr. Ch.* [2] **37**, 217 [1888]). Über das Problem, aus den Nebenprodukten der Leuchtgasfabrikation Ammoniumsulfid zu gewinnen, s. Bd. I, 412.

Verwendung zur Überführung von Naphtholderivaten in Naphthylaminderivate s. Bd. VIII, 326.

Zu erwähnen ist ferner das *D. R. P.* 302 671 der LONZA-A.-G., Gampel, die aus Kalkstickstoffammoniak und Röstgasen Ammoniumsulfid erzeugt und dieses durch Einleiten von Luft bei 75° zu Ammoniumsulfat oxydiert, während gleichzeitig reiner Stickstoff entsteht, der zur Azotierung des Calciumcarbidis benutzt werden kann.

Ammoniumpyrosulfid krystallisiert in rhombischen, an der Luft sehr zerfließlichen Krystallen und entsteht außer auf die unter Ammoniumsulfid angegebene Weise nach MARIIGNAC auch durch Übersättigen der Lösung von neutralem Ammoniumsulfid mit Schwefeldioxyd und Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure.

Bariumsulfid, BaSO_3 , entsteht durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Suspension von Bariumcarbonat in Wasser oder durch Sättigen von Barytlösung mit Schwefeldioxyd, ferner durch Fällen von Bariumsalzen mit Natriumsulfidlösungen. Farb- und geschmacklose Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in schwefliger Säure.

Bleisulfid s. Bd. II, 718.

Calciumsulfid, $\text{CaSO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$, s. Bd. III, 234.

Calciumbisulfid ist nur in wässriger Lösung bekannt. Aus ihr abgeschiedene Krystalle sind stets das neutrale Salz $\text{CaSO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Die Calciumbisulfidlösung führt die technische Bezeichnung Sulfitlauge.

a) Turmverfahren. Gemäß ihrer wichtigen Verwendung in der Sulfitcelluloseindustrie wird sie von den einschlägigen Fabriken in größtem Maßstabe hergestellt. Früher benutzte man dazu in Gerüste eingebaute, überdachte, hohe Türme von 30–35 m Höhe, zylindrisch aus Holz dicht gefügt und gasdicht geteert. In ihnen werden auf einem unten angebrachten Rost aus Balken Stücke von Kalkstein oder auch Dolomit, deren Größe bis zu 100 mm betragen kann, geschichtet. Ihre Einfüllung geschieht mittels Hand- oder Maschinenbetriebs durch eine oben gut verschließbare, seitliche Öffnung des Turmes. Die Berieselung geschieht mit Hilfe eines über dem Turm aufgestellten Wasserbehälters, aus welchem Wasser durch Verteiler über den Kalkstein hinabfließt, während ein am Fußende aufgestellter, häufig in den Boden eingemauerter Behälter zum Auffangen des Reaktionsprodukts dient (vgl. Holzzellstoff, Bd. VI, 464, Abb. 252).

Wegen des schwierigen Betriebs derartiger Türme werden meist mehrere hintereinandergeschaltet, derart, daß Ausschaltung und Frischbeschickung eines Turmes jederzeit bequem erfolgen kann.

Um eine gleichmäßige Berieselung des Turminhalts und ein gutes Auftreffen der Gase auf möglichst alle Partien der Steine zu erzielen, bringt man in dem Turm mehrere vorstehende Ringe an. In diese Türme wird sorgfältig gekühltes und gereinigtes Röstgas (s. S. 153, Schwefeldioxyd) mit Hilfe von Kompressoren oder Rotationsgebläsen getrieben. Durch Hintereinanderschaltung mehrerer Türme wird eine gute Absorption des Schwefeldioxyds gewährleistet. Das Füllmaterial bildet zunächst unter Entwicklung von Kohlendioxyd Calciumsulfid, welches durch den Überschuß

der schwefligen Säure gelöst wird. Der Verlauf des Prozesses muß durch häufiges Spindeln der resultierenden Lauge kontrolliert und darnach der Wasserzufluß geregelt werden. Wenn nicht sorgfältige Auswahl des Kalksteinmaterials getroffen ist und nicht das Einbringen zu großer Stücke und von Grus verhindert wird, treten leicht Verstopfungen infolge Zusammenbackens von letzterem mit Calciumsulfit ein. Durch jeweiliges Ausziehen mehrerer Lagen Kalkstein und intensives Spülen des Turmes mit Wasser kann man zeitweise derartige Verstopfungen beheben. Werden die nach längerer Betriebsdauer immer eintretenden Querschnittsverengungen zwischen den Steinen zu groß, so muß der ganze Turm ausgepackt und leer gespült werden.

b) KELLNERSCHES Bottichverfahren. Die Schwierigkeiten des Betriebs der Türme ließ das unter dem Namen KELLNERSCHES Bottichverfahren verbreitete System der Sulfitlaugenbereitung aufkommen, welches zuerst von der ZELLSTOFFFABRIK WALDHOF, Waldhof bei Mannheim, aufgenommen wurde. Der Prozeß wird dabei in einer ähnlichen Apparatur durchgeführt, wie sie in Abb. 72 gezeigt ist.

Gewöhnlich wendet man 5 oder mehr derartige, stufenweise angeordnete Bottiche an. Der niedrigste wird nicht mit Kalksteinen beschickt. In ihm wird die aus dem nächst höheren Bottich zufließende Lauge aufgenommen und das durch diese aus dem Kühler kommende Schwefeldioxyd durchgepreßt. Die Lauge passiert von dort aus durch Bleirohre und Bleischlangen sukzessive die höher stehenden Bottiche. In diesen sind auf hölzernen Siebböden die Kalksteine aufgelagert. Die Bleirohranschlüsse an die unter den Siebböden liegenden Bleischlangen für die Gasdurchleitung liegen meist dicht am Boden der Bottichwandung (nicht wie auf Abb. 72 an der Deckelmitte). Flüssigkeit und Gasstrom bewegen sich, wie aus Abb. 72 ersichtlich, in einer die Absorption begünstigenden Weise im Gegenstrom. Das Gas tritt aus dem untersten Bottich nacheinander in die nächst höher gelegenen, während das in dem oberen Bottich zugegebene Wasser als Lauge nach dem Gegenstromprinzip in die unteren Bottiche ablaufen kann. Diese Flüssigkeitszirkulation wird entsprechend den Laugenkonzentrationen mit Hilfe der Hähne *L* von Abb. 72 reguliert.

Bei den mit Kalksteinen arbeitenden Verfahren ist die Qualität der letzteren gut zu berücksichtigen, da bei zu harten und zu dichten Steinen sich Lösungsschwierigkeiten einstellen und bei zu weichem Material ein Zusammensinken und daraus folgender unregelmäßiger Gang der Gase eintreten kann. Die Verschlammung kann auch durch geringe Gipsbildung infolge Oxydation einer geringen Menge schwefliger Säure auf dem verhältnismäßig langen Wege erhöht werden.

c) FRANKSches Verfahren. Wegen des zu einer rationellen Ausnutzung des Schwefeldioxyds bei dem mit Calciumcarbonat arbeitenden Verfahren vorhandenen großen Überschusses an letzterem sind die Calciumsulfitlaugen reich an schwefligsaurem Kalk, aber verhältnismäßig arm an freier schwefliger Säure. Diese Nachteile vermeidet FRANK bei seinem Verfahren durch Anwendung von Kalkmilch zur Herstellung der Bisulfitlösung. Durch das dabei in fein aufgeschlammtem Zustande wirksame Calciumhydroxyd wird das Schwefeldioxyd leicht und vollständig ohne wesentliche Oxydation aufgenommen.

Bei der Apparatur von FRANK wird dem Schwefelofen durch einen Kompressor oder ein Rotationsgebläse die nötige Luft in einer Menge zugeführt, daß hochprozentige Röstgase entstehen. Es erfolgt eine gute Kühlung in der S. 153 (Abb. 71) beschriebenen Weise mittels Gegenstromkühlers und eines kleinen Wäschers zum Abfangen der geringen Mengen gebildeten Schwefelsäureanhydrids bzw. Schwefelsäure. Die dann folgende Absorptionsbatterie besteht aus 3 in verschiedener Höhe aufgestellten Gefäßen. Das eintretende Gas gelangt in die schon am meisten gesättigte Kalklösung, passiert dann das zweite Gefäß, welches mehr Kalk enthält, und gelangt dann in das dritte Absorptionsgefäß, welches frische Kalkmilch besitzt und den Rest des in den Gasen enthaltenen Schwefeldioxyds völlig absorbiert. Die beiden ersten Gefäße sind geschlossen, während das dritte offen bleiben kann. Hat die Lauge in dem ersten Absorptionsgefäß ihren durch Spindeln feststellbaren höchsten Konzentrationsgrad erreicht, so werden Ofen und Kompressor abgestellt und die Lauge abgelassen. Aus dem zweiten, nur halb gesättigten, Kalkmilch enthaltenden Gefäß wird unter Zugabe von Wasser das entleerte erste von neuem gefüllt. In das zweite Gefäß wird dann die Lösung des obersten dritten aufgefüllt und dieses letztere aus einem höher stehenden Kalklöschbehälter mit neuer Kalkmilch beschickt. Die für diese Operation erforderliche Unterbrechung des Betriebs kann benutzt werden, um den Schwefelofen frisch zu beschicken.

Es ist auch möglich, den Apparat kontinuierlich zu betreiben, jedoch zieht FRANK den unterbrochenen Betrieb vor, weil dieser eine leichtere Kontrolle der richtigen Stärke der Sulfitlauge gestattet.

Wie bereits erwähnt, stellt FRANK fest, daß der Kalkgehalt der Lösung so niedrig wie möglich zu halten ist, da seine Hauptwirkung durch freie schweflige Säure bewirkt wird, so daß der höhere Kalkgehalt einen unnötig hohen Gehalt an schwefliger Säure bedingt. Die Ausnützung des Schwefels im FRANKSchen Apparat beträgt bei Anwendung von 98%igem Schwefel 95% desselben.

An dieser Stelle sei auch das Verfahren der Herstellung von Sulfitlaugen nach PARTINGTON erwähnt. Dieser läßt alkalische Lösungen durch die zunehmende Schwere aus einem Gefäß in das nächste treten, während Schwefeldioxyd in dazu entgegengesetzter Richtung die Behälter durchstreicht. Am Ende des Systems werden die Gase durch einen Exhaustor abgezogen. Die Gefäße sind aus Holz mit Rührwerk versehen. Bei Anwendung von Kalkmilch müssen die Laugen sowohl wie die Röstgase stets von gleichbleibender Stärke gehalten werden.

Anwendung findet die Calciumbisulfitlauge ausschließlich zur Sulfitzellstoff-fabrikation (s. Bd. VI, 465). Die für diese Zwecke mit Hilfe eines Turmsystems und der S. 155 beschriebenen Reinigungsanlage der ERZRÖSTGESELLSCHAFT, Köln erhaltene Sulfitlösung besitzt im Durchschnitt folgende Zusammensetzungen:

Gesamtschweflige Säure, SO_2	3,20%	Kalk, CaO	0,94%
davon gebundene SO_2	1,09%	Schwefelsäure, SO_3	0,03%
davon freie SO_2	2,11%	entsprechend Calciumsulfat	0,05%

Chrombisulfit s. Bd. III, 549.

Eisensulfit, Ferrosulfit, $FeSO_3$, entsteht neben Ferrothiosulfat beim Behandeln von metallischem Eisen mit wässriger schwefliger Säure oder durch Lösen von frisch gefälltem Ferrocarbonat in schwefliger Säure. Beim Verdunsten entsteht ein Salz in fast farblosen oder glasgrünen Krystallen.

Es existieren auch Ferrisulfitverbindungen, welche leicht zersetzlich sind. Beständiger sind ihre Kaliumdoppelsalze.

Kaliumsulfit, $K_2SO_3 + 2H_2O$, krystallisiert in farblosen monosymmetrischen Krystallen. Das Salz ist an feuchter Luft etwas zerfließlich und in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich. Die wässrige Lösung reagiert auf Phenolphthalein neutral und auf Methylorange alkalisch. Es besitzt einen bitteren Geschmack.

Das Salz kann hergestellt werden, indem man in eine Lösung von Kaliumcarbonat Schwefeldioxyd einleitet. Technisch wird es in großen Mengen in Form einer 45%igen Lösung aus Kaliumhydroxydlösung von 50° Bé. erzeugt. Zu diesem Zwecke leitet man in letztere Schwefeldioxyd ein, bis das Aräometer 45° Bé. anzeigt und eine Probe der Lösung Phenolphthalein nicht mehr rötet. Es erfolgt dabei folgende Reaktion:



Aus der Gleichung ist ersichtlich, daß mit zunehmendem Schwefeldioxydgehalt die Lösung durch die Wasserbildung verdünnter wird.

Da an die Kaliumsulfitlauge große Ansprüche in bezug auf Klarheit und Farblosigkeit gestellt werden, läßt man sie längere Zeit absitzen, bevor man sie in Weißblechgefäße abfüllt. Zur Beseitigung einer geringen, von Spuren Eisenverbindungen der Rohmaterialien herrührenden Gelbfärbung hängt man in die Versandgefäße so lange eine Anzahl von Weißblechstreifen hinein, bis der gelbe Stich verschwunden ist, was meist innerhalb 24 Stunden eintritt.

Die konz. Lösung von Kaliumsulfit dient in der Druckerei (s. Bd. IV, 128ff.) als Ätz- und Reservemittel.

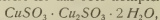
Kaliumbisulfit, Monokaliumsulfit, $KHSO_3$, bildet große, klare, monosymmetrische Krystalle. Das Salz ist im Wasser leicht löslich und in Alkohol fast unlöslich. Beim Lagern geht es teilweise in Kaliummetabisulfit über, leichter beim Erhitzen. Technisch besitzt es keine große Bedeutung; es wird in analoger Weise wie das Natriumbisulfit (s. d.) hergestellt. Nach dem E. P. 5882 [1885] leitet man in siedende Lösungen von Kaliumhydroxyd und -carbonat oder -bicarbonat so lange

Schwefeldioxyd ein, bis das *spez. Gew.* 11,46 beträgt. Beim Erkalten scheidet sich das Bisulfit in Krystallen ab. Ähnlich arbeitet das *F. P.* 373457. Verwendung ist analog derjenigen des Natriumbisulfits. Das *E. P.* 5883 [1885] sieht einen Zusatz zu den in der englischen Brauindustrie verwendeten Materialien, bzw. zur Würze oder Maische vor.

Kaliummetabisulfit, Kaliumpyrosulfit, $K_2S_2O_5$, krystallisiert in wasserfreien, ziemlich harten, glänzenden, durchsichtigen, monosymmetrischen Krystallen und kommt in den Handel auch in langen runden Krystallscheiben von 4–5 *cm* Durchmesser, welche durch Einhängen von Fäden oder Bleidraht in die Krystallisierlaugen erhalten werden. Es kann als anhydriertes Monokaliumsulfat aufgefaßt werden, so daß ihm die Konstitution $KO \cdot SO \cdot O \cdot SO \cdot OK$ zukommt. Das Salz ist in Wasser langsam, in Alkohol sehr schwer löslich und unlöslich in Äther. An der Luft ist es sehr beständig, selbst bis 100°; bei 190° zersetzt es sich vollständig. Es entsteht durch Sättigen von Kaliumsulfatlauge mit Schwefeldioxyd oder auch durch Erhitzen von Monokaliumsulfat auf etwa 100°.

Zur Herstellung des Salzes nach der erste Methode leitet man in eine heiße Kaliumsulfatlösung von 45° *Bé.* 100% iges, am besten einer Bombe entnommenes Schwefeldioxyd ein, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich die Krystalle des Kaliummetabisulfits aus. Im Verlauf des Fabrikationsprozesses mischt man die 45% ige Bisulfitlauge zu gleichen Teilen mit den anfallenden Mutterlaugen aus der Krystallisation des Kaliummetabisulfits. Die Operation wird in einem verbleiten, mit Dampfschlange für indirekten Dampf versehenen zylindrischen Kessel ausgeführt, u. zw. wird in die gemischte Lösung so lange Schwefeldioxyd eingeleitet, bis ihr *spez. Gew.* 41° *Bé.* beträgt. Die Lösung wird dann in die Krystallisationskästen abgelassen. Wird auf Fadenkrystallisation hingearbeitet, so läßt man in Bleikästen laufen, über welche verbleite Stäbe gelegt sind, von welchen aus Fäden oder Bleidrähte in die Lösung einhängen, an denen die Krystallabscheidung erfolgt. Nach dem Einhängen müssen die Gefäße mit Holzdeckeln bedeckt werden. Bessere Krystalle werden erzielt bei der Krystallisation in Bewegung (s. Bd. VII, 259). Man läßt die Lösung aus dem Sättigungskessel mit 50–60° in eine etwa 15 *m* lange, 1 *m* breite und 20 *cm* hohe Rinne von 6 *cm* Neigung laufen. Auf dem weiten Weg, den die Lauge langsam passiert, scheiden sich in der Rinne gut ausgebildete Krystalle ab, während aus der Rinne selbst nur noch Mutterlauge abfließt. In etwa einer Woche sind die Rinnen mit Krystallen angefüllt und werden durch Beklopfen mittels hölzerner Hämmer entleert. Die abfließende Lauge befördert man unter Verwendung von Bleirohrleitungen und eines ausgebleiten Montejus in das Sättigungsgefäß. Der Ablauf wird gewöhnlich in der Weise verarbeitet, daß man die eine Hälfte, um aus ihr noch möglichst viele Krystalle zu gewinnen, nach Zugabe frischer Lauge nochmals durch die Rinne laufen läßt. Die andere Hälfte wird mit Kalilauge von 50° *Bé.* bis zur Bildung von neutralem Kaliumsulfat gesättigt und ist so wieder durch die Behandlung mit 100% igem Schwefeldioxyd geeignet. Für eine Fabrikation in größerem Umfange benutzt man 3 Sättigungsgefäße von je 4½ *cbm* Inhalt. Man kann dann in Rinnen obiger Dimensionen in der Minute 3 *l* Lauge einfließen lassen und erhält dadurch pro Stunde 375 *kg* Salz. Jede 10 Tage muß dabei die Rinne von den Krystallen entleert werden. Wichtig behufs Erzielung einer farblosen Ware ist das peinliche Fernhalten jeder Spur von Eisen, das die Krystalle sofort gelb färbt. Das Salz findet Verwendung in der Photographie (Bd. IX, 100, 105) und in der Färberei bzw. Druckerei zum Färben von Alizarinrot, ferner im Ausland in der Brauerei als Zusatz zu Würzen und Maischen.

Kupfersulfite. Gut charakterisiert ist das rote komplexe Cuprocuprisulfid,



das als Endprodukt sowohl aus Cuprihydroxyd und schwefliger Säure als auch aus Cuprisalzlösungen, Natriumbisulfid und Schwefeldioxyd entsteht. Es wurde vorgeschlagen zum Ersatz des Diazoestes durch die SO_2H -Gruppe (*D. R. P.* 100702), blieb aber ohne technische Bedeutung.

Magnesiumsulfid, $\text{MgSO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, bildet farblose, hexagonale, in Wasser schwer lösliche Krystalle. Die Lösung oxydiert sich leicht beim Stehen an der Luft. Das Salz löst sich leicht in wässriger schwefliger Säure. Aus den Lösungen krystallisiert jedoch nur neutrales Sulfid aus. Die Herstellung des Salzes geschieht durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Wasser, in welchem Magnesiumcarbonat oder Magnesiumoxyd fein suspendiert ist. Es existiert noch ein Magnesiumsulfid mit geringerem Krystallwassergehalt. Auch sind Mischsalze mit Alkali- und Ammoniumsulfiten bekannt. EKMANN verwendet nach SCHUBERT (Cellulose und Zellstofffabrikation, 1897) das Magnesiumsulfid zur Herstellung von Sulfitecellulose.

Natriumsulfid, Na_2SO_3 , läßt sich in farblosen, monosymmetrischen, gut luftbeständigen, in Wasser leicht löslichen Krystallen mit 7 Mol. Krystallwasser (*I. pr. Ch.* 1888, 217 ff.) erhalten. Bei Erwärmen seiner konz. Lösungen scheidet sich das Salz in wasserfreien Krystallen ab. 100 g Wasser lösen bei 0° 14,1 g, bei 20° 28,7 g, bei 40° 49,5 g, bei 100° 33 g wasserfreies Natriumsulfid. Die technische Herstellung erfolgte früher in der Weise, daß man Natriumbisulfidlösungen von 38–40° Bé. mit Natriumhydroxydlösungen versetzte. Die Methode ergab infolge des Eisengehalts der letzteren Verbindung, welcher beim Zufügen zur Bisulfidlösung das Ausfällen eines dunkelgefärbten Niederschlags bewirkte, kein farbloses Salz, das noch dazu sehr feinpulverig ausfiel und deshalb beim Filtrieren Schwierigkeiten verursachte.

Gegenwärtig verwendet man zur Herstellung der beiden handelsüblichen Formen, des krystallisierten und des wasserfreien Natriumsulfits, Natriumcarbonat. Man stellt zu diesem Zwecke zunächst eine Bisulfidlösung her und fügt die gleiche Menge Sodalösung, wie vorher zu ihrer Bereitung verwendet wurde, hinzu. Dabei werden runde oder viereckige, mit Dampfschlange oder sonstigen Heizvorrichtungen versehene, ausgebleite Gefäße benutzt, in welche aus einem höher gelegenen Reservoir die berechnete Menge konz. Sodalösung zufließt. Die Lösungen sind nötigenfalls vor ihrer Verwendung klar zu filtrieren. Zur Gewinnung des krystallisierten Salzes $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ werden die Lösungen bei normaler Temperatur miteinander vereinigt. Nach dem Entweichen des Kohlendioxyds krystallisiert das Salz in weißen Krystallen aus. Es wird durch Läutern und Decken mit wenig kaltem Wasser von Mutterlauge befreit und bei niedriger Temperatur oder besser in Vakuumtrockenschränken getrocknet. Im *D. R. P.* 304867 (*Bayer*) ist die Herstellung von festem Natriumsulfid aus Bisulfidlösung und fester Soda beschrieben.

Verwendung. Das Natriumsulfid wird gebraucht in der Photographie (Bd. IX, 100 ff.), zur Einführung von Sulfogruppen, z. B. bei Herstellung der Benzaldehyd-o-sulfosäure (Bd. II, 311), ferner während des Krieges in sehr großen Mengen bei der Gewinnung von Protol (Bd. IX, 251). In geringen Mengen als Reduktionsmittel (Druckschwarz, Bd. IV, 222). Weiter dient das Salz unter dem Namen Konservsalz zum Haltbarmachen zersetzlicher Nahrungsmittel. Es wirkt auch konservierend auf Zuckersäfte und wird zur Haltbarmachung dem Eigelb zugefügt, das in der Weißgerberei Verwendung findet. Setzt man gehacktem und geschabtem Fleisch 0,1–0,2% Natriumsulfid zu, so bleibt die rote Farbe des Fleisches lange gut erhalten, während die Zersetzung fortschreitet. Es gilt deshalb als Konservierungsmittel für Fleischwaren. Da der Zusatz des Salzes dem graugewordenen, verdorbenen Fleisch wieder eine normale Farbe erteilen kann, ist sein Gebrauch seit 1902 in Deutschland verboten (s. auch *Z. angew. Ch.* 1900, 1036; 1910, 125 sowie Bd. VII, 158). Nach *Z. angew. Ch.* 1908, 906 ist das Sulfid in Nahrungsmitteln schädlich, weil die Nieren zu sehr angestrengt werden, um das Gift wieder abzuscheiden. Auch als Antichlor zur Entfernung der letzten Spuren Chlor aus gebleichten Stoffen wird es benutzt.

Natriumbisulfit, NaHSO_3 , krystallisiert in kleinen, farblosen, glänzenden, in Wasser leicht löslichen Prismen; hochprozentige Qualitäten von völlig wasserfreier Farbe werden im Handel als Krystallbisulfit bezeichnet. Durch die geringsten Eisenmengen färbt sich das Salz gelb und gilt dann nur als mindere Qualität. Eine Natriumbisulfitlösung von 38–40° Bé. ist Handelsware.

Als Rohmaterial für die Darstellung dient eisenfreie SOLVAY-Soda.

In die kaltgesättigte Lösung (nach Bd. VIII, 381, spez. Gew. 1,24 bei 20°, enthaltend 21,4 % Na_2CO_3) wird möglichst hochprozentiges Schwefeldioxyd eingeleitet. Die Einleitung erfolgt in der unter Schwefeldioxyd gezeigten Weise mit Hilfe von Kompressoren oder Rotationsgebläsen. Zur Herstellung der handelsüblichen Bisulfitlösungen von 38–40° Bé. werden Einleitungsgefäße, technisch als Füllkessel bezeichnet, benutzt, d. s. zylindrische, innen verbleite Eisen-

blechgefäße, welche mit einem ebenfalls innen verbleiten Eisendeckel verschlossen sind. Im Deckel befindet sich eine Öffnung zur Gaszu- und zur Gasabführung, ferner eine dritte Öffnung zur Einführung der Sodalösung. Diese kann auch in der Weise hergestellt werden, daß man in das Einleitungsgefäß Wasser einfüllt, dieses durch Dampfzuleitung erwärmt und so viel Soda einträgt, bis die Sättigung erreicht ist. Die Umsetzung in Bisulfitlösung vollzieht sich ohne Wärmezufuhr. Die Reaktion ist beendet, wenn die Lösung eine Stärke von 38–40° Bé. erreicht hat. Zur Förderung der Absorption benutzen manche Fabriken auch ein Rührwerk im Absorptionskessel. Die fertige Lauge wird in eisernen Fässern oder in Kesselwagen zum Versand gebracht.

Zur Gewinnung von festem Bisulfit läßt sich derselbe Apparat verwenden. Die Einrichtung zur Zuführung von Soda muß jedoch derart ausgestattet sein, daß von Zeit zu Zeit bestimmte Mengen calcinierte Soda eingebracht werden können. Man benutzt zu diesem Zwecke einen Trichter, der unten 2 Verschußplatten besitzt. Bei jedem Öffnen der unteren Platte fällt eine bestimmte Menge Soda in das Einleitungsgefäß, und der Trichter kann ohne Verlust an Schwefeldioxyd nach Entfernung der oberen Verschußplatte von neuem gefüllt werden. Leitet man in die Lösung Schwefeldioxyd, so wird der Überschuß in der gebildeten Bisulfitlösung gelöst bleiben. Gibt man nun von Zeit zu Zeit calcinierte Soda im richtigen Verhältnis zu, so setzt sich diese unter Bisulfitbildung um. Da die Lösung jedoch schon mit Bisulfit gesättigt ist, fällt das neugebildete Salz sofort aus und setzt sich mit der Zeit am Boden ab. Hat die sich ansammelnde Salzschrift am Boden eine bestimmte Dicke erreicht, so wird der Füllkessel ausgeschaltet. Das Gaseinleitungsrohr darf natürlich nur so tief in die Flüssigkeit eintauchen, daß bei größter Höhe der Salzschrift das Gas noch frei durch die Flüssigkeit streichen kann. Um Verluste an Schwefeldioxyd zu vermeiden, muß man 2 derartige Füllkessel hintereinander schalten. Die Entleerung des Kessels von dem feinkörnigen Salz geschieht in der Weise, daß man mittels eines 60 cm über dem Boden angebrachten Bleirohrstutzens, der gewöhnlich durch einen auf einem Gummischlauch sitzenden Quetschhahn geschlossen ist, die Hauptmenge der Flüssigkeit auf eine nötigenfalls fahrbare Nutsche laufen läßt. Die klare Lauge läuft von der mit Vakuum betriebenen Nutsche in einen an die Nutsche anschließbaren Montejus, von welchem sie in ein leeres Füllgefäß befördert werden kann. Läuft keine Flüssigkeit mehr durch das Bleirohr ab, so läßt man

Vol.-Gew.	Grad Bé.	% NaHSO_3	% SO_2
1,008	1	1,6	0,4
1,038	5	3,6	2,2
1,068	9	6,5	3,9
1,084	11	8,0	4,8
1,116	15	11,2	6,8
1,152	19	14,6	9,0
1,190	23	18,5	11,5
1,240	27	23,5	14,5
1,275	31	28,9	17,8
1,321	35	34,7	22,5
1,345	37	38	23,6

durch vorsichtiges Öffnen des Mannlochs den Krystallniederschlag mit Hilfe einer Bleirinne auf die Nutsche laufen und drückt den Rest aus dem Kessel. Von der Nutsche gelangt das Salz in die Zentrifuge, wo es mit kaltem Wasser gedeckt und dann trocken geschleudert wird.

Die Nutschen sind am besten in der Art konstruiert, daß die Filtration durch poröse Filtersteine erfolgt, die auf einem verbleiten Eisengitter aufliegen. Die Steine sind mit Nut und Feder versehen und mit Bleiglätte-Glycerin-Kitt (Bd. VII, 17) untereinander zu einer Fläche verkittet. Die mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Teile der Zentrifuge müssen aus Kupfer bestehen. Der kupferne Siebeinsatz muß gut verzinnt sein, da sonst rote Pünktchen im Salz auftreten könnten.

Man kann zur Gewinnung von krystallisiertem Natriumsulfit die Lösungen von 38–40° B \acute{e} . in verbleiten Vakuumapparaten mit Salzabscheidern bis zur Salzabscheidung eindampfen, ein Verfahren, welches wegen der hohen Dampfkosten jedoch keinen Vorteil bietet.

E. BASSE und G. FAURE stellen Bisulfit unter gleichzeitiger Wiedergewinnung des entweichenden Kohlendioxyds dar (*D. R. P.* 103,064). Man bringt auf einen Siebboden in einem Bottich Krystallsoda mit Hilfe eines in geeigneter Weise verschlossenen Trichters. Unterhalb des Siebbodens werden Schwefeldioxyd und eine genau bemessene Menge Wasserdampf geleitet, so daß von den Sodakrystallen, an denen sich der Dampf kondensiert, ständig eine Bisulfitlösung von 40–45° B \acute{e} . abtropft und sich am Boden des Bottichs sammelt. Durch ein Rohr am Deckel wird das Kohlendioxyd abgeleitet.

Man kann aber auch nach GÉLIR (*DAMMER, Chem. Technologie I*, 116) derart verfahren, daß man in einen mit Blei ausgeschlagenen Holzturm von 4 m Höhe, welcher 4 aus Holzstäben gebildete Roste enthält, die zur Aufnahme der Sodakrystalle dienen, von unten Schwefeldioxyd einleitet. Diese wird so energisch absorbiert, daß oben nur reines Kohlendioxyd entweicht und eine Bisulfitlauge von 35° B \acute{e} . abläuft. Der Turm steht auf einem Behälter mit Siebboden, der zur Aufnahme der abfließenden Lauge dient.

Im *E. P.* 4512 [1882] von E. CAREY und F. HURTER wird trockenes oder nahezu trockenes Natriumcarbonatmonohydrat mit Schwefeldioxyd unter Rühren behandelt, wobei infolge der Reaktionswärme das Wasser verdampft und trockenes Natriumbisulfit erhalten wird. Auch unter Verwendung von Natriumbicarbonat läßt sich natürlich Bisulfit gewinnen.

Herstellung auf trockenem Wege s. *D. R. P.* 80390.

Der Versand dieses wichtigen Sulfits geschieht in mit Pergamentpapier ausgelegten (vorher natürlich ausgedämpften, ev. mit Soda gut ausgekochten und ausgelaugten) Petroleumfässern, die luftdicht verschlossen werden müssen. Für weiteren Export haben sich eiserne, innen mit grauer Ölfarbe gestrichene Trommeln, die wiederholt benutzt werden können, bewährt.

Verwendung. Natriumbisulfit ist ein kräftiges Reduktionsmittel und wird in der Färberei (Bd. V, 187, 213, 239), in der Druckerei (Bd. IV, 125, 147, 180), zur Reduktion organischer Verbindungen (Bd. IX, 423), zum Bleichen von Gespinnstfasern (Bd. II, 1669; VI, 149), von Stroh (Bd. II, 678), von Gerbstoffextrakten (Bd. VI, 129) in der Gerberei (Bd. VI, 107), zur Gewinnung von Jod (Bd. VI, 535) benutzt. Wichtig ist seine Verwendung zur Herstellung von Natriumhydrosulfit (Bd. VI, 476), zum Reinigen von Aldehyden (Bd. II, 303) und Ketonen, mit denen es gut krystallisierende Verbindungen von der Formel $R \cdot COH + NaHSO_3$ bildet (vgl. auch Riechstoffe, Bd. IX, 586, 587, 595, 596). Endlich sei noch auf das von BRUNCK aufgefundene

Löslichmachen gewisser Farbstoffe wie Alizarinblau (Bd. I, 212), Alizarinblauschwarz hingewiesen, mit denen es lösliche Doppelverbindungen bildet. Über die Herstellung von Oxymethylensulfosäuren s. Bd. VIII, 478; Bd. VI, 501.

Natriumpyrosulfit (Natriummetabisulfit), $Na_2S_2O_5$, wird in entsprechender Weise wie das analoge Kaliumsalz durch starkes Übersättigen einer Lösung von Natriumbisulfit mit Schwefeldioxyd erhalten. Beim Erkalten des erhaltenen Sirups kristallisiert das Salz aus (*J. pr. Ch.* 37, 217 [1888]). Ferner kann es gemäß der Gleichung: $2NaHSO_3 = Na_2S_2O_5 + H_2O$ durch langsames Erwärmen von Natriumbisulfit bei hohem Vakuum als in Stücken zusammengeballte, gut luftbeständige Masse erhalten werden. Es enthält 62% SO_2 , ist gut haltbar und hat anscheinend noch keine spezielle technische Verwendung gefunden.

Nickelsulfit wird ebenfalls nach den allgemeinen Bildungsweisen erhalten, und es sind Salze der Formel $NiSO_3 + 4H_2O$ und $NiSO_3 + 6H_2O$ bekannt, ebenso auch gut charakterisierte Nickelammoniumsulfit-Doppelsalze. Eine wässrige Lösung von Nickelbisulfit dient oft an Stelle von Nickelacetat als Beize in der Färberei und Druckerei.

Zinksulfit. Es bildet kleine, prismatische, wahrscheinlich asymmetrische Krystallnadeln und ist in Wasser schwer und in wässriger, schwefliger Säure leicht löslich. Mit den schwefligsauren Alkalisalzen bildet es Doppelsalze, welche sich als schwer lösliche weiße Krystallpulver abscheiden. Durch Einwirkung von wässriger schwefliger Säure auf fein verteiltes Zinkoxyd und Krystallisierenlassen der erhaltenen Lösung erhält man ein Salz von folgender Zusammensetzung: $2ZnSO_3 + 5H_2O$. Durch Umsetzung von Zinksulfat mit Natriumsulfit in molekularen Mengen in wässriger Lösung entsteht ein Salz mit 2 Mol. Krystallwasser. Es entsteht schließlich noch durch Überleiten von Wasserdampf und Röstgasen über geröstete Zinkerze (*D. R. P.* 63085) und kann durch Wasser ausgelaugt werden. Nach dem *D. R. P.* 57761 wird aus dieser Zinksulfitlauge mittels des elektrischen Stromes metallisches Zink abgeschieden. Zinksulfit fand als antiseptisches Mittel zur Konservierung von Kadavern Verwendung. Das Zinkbisulfit wird als Beize für Alizarinblau verwendet.

Literatur: A. HARPF, Flüssiges Schwefeldioxyd. *Ch. V.* 1900. — LUNGE, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1916 (in vorstehender Abhandlung als LUNGES Handbuch bezeichnet). — REMMLER, Herstellung der Sulfitlauge. Berlin, Verlag der Papierzeitung. — SCHÜTZ, Darstellung von Sulfiten und Bisulfiten. Halle 1911. — SCHUBERT, Cellulose und Zellstofffabrikation, 2. Aufl.
Justus Wolff.

Thionylchlorid, das Chlorid der schwefligen Säure, $SOCl_2$, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Kp_{746} 78°; D^0 1,675. Zersetzt sich mit Wasser in Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd; Alkalien verseifen noch schneller. Die Verbindung bleibt bis 230° unverändert. Mit Schwefel auf 180° erhitzt, liefert sie Schwefelchlorür; mit Schwefelwasserstoff zersetzt sie sich bei 60° nach der Gleichung: $2SOCl_2 + 2H_2S = 4HCl + SO_2 + 3S$. Salpetersäure oxydiert zu Schwefelsäure.

Thionylchlorid bildet sich bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefeldioxyd (H. SCHIFF, *A.* 102, 111 [1857]), Sulfurylchlorid (A. MICHAELIS, *Z. f. Chemie* [2] 6, 460 [1870]) oder Sulfite. Es entsteht aus Schwefeltrioxyd und Schwefeltetrachlorid ($SO_3 + SCl_4 = SOCl_2 + SO_2 + Cl_2$) in einer Ausbeute von 80% (A. MICHAELIS und O. SCHIFFERDECKER, *B.* 5, 924 [1872]; *A.* 170, 16 [1873]) oder Schwefeldichlorid (A. MICHAELIS, *A.* 274, 185 [1893]; W. MAJERT, *D. R. P.* 136870), aus Schwefeldioxyd und Phosgen ($SO_2 + COCl_2 = SOCl_2 + CO_2$) (CHEM. FABR. BUCKAU, *D. R. P.* 284935). Zur Darstellung im großen kommt wohl hauptsächlich das inzwischen abgelaufene *D. R. P.* 139455 von *Griesheim* in Betracht, wonach man

auf Schwefelchlorür Schwefelsäureanhydrid bei 75–80° einwirken läßt und den bei dieser Reaktion $\text{SO}_3 + \text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{SOCl}_2 + \text{SO}_2 + \text{S}$ gebildeten Schwefel sofort wieder durch Einleiten von Chlor in Schwefelchlorür verwandelt (vgl. auch *D. R. P.* 338 851 *Bayer*). Das *D. R. P.* 275 378 *Bayer* benutzt Schwefeldichlorid zur Umsetzung mit Schwefelsäureanhydrid unter Zugabe von Katalysatoren. Im *D. R. P.* 279 076 der gleichen Firma ist die Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit den Schwefelchloriden bei Gegenwart von Katalysatoren wie Antimonchlorid oder Quecksilberchlorid beschrieben. Da man früher manchmal Zinn im käuflichen Thionylchlorid nachgewiesen hat, so ist anzunehmen, daß Zinnverbindungen (SnCl_4 oder SnCl_2) auch gelegentlich als Katalysatoren gebraucht wurden (E. BESTHORN, *B.* 42, 2697 [1909]; vgl. H. MEYER und R. TURNAU, *B.* 42, 1766 [1909]). Solche katalytisch wirkende Substanzen können bei organischen Arbeiten erhebliche Reaktionsstörungen auslösen. Man tut dann gut, das käufliche Produkt durch Destillation über Chinolin zu reinigen (BESTHORN; MEYER und TURNAU; MEYER und K. SCHLEGL, *M.* 34, 569 [1913]). Durch Destillation über Leinöl und ev. Bienenwachs kann man Thionylchlorid völlig farblos erhalten. Die Verbindung dient als Chlorierungsmittel; sie wirkt etwa wie Schwefelchlorür (Bd. III, 478). Bringt man sie mit p-Toluolsulfosäure bei 250° in Reaktion, so wird nicht nur die Sulfogruppe durch Chlor ersetzt, sondern auch die Methylgruppe erschöpfend chloriert, so daß man bei nachfolgender Verseifung glatt p-Chlorbenzoesäure gewinnt (*M. L. B.*, *D. R. P.* 282 133). Auch aromatische Nitroverbindungen lassen sich mittels Thionylchlorid in Chlorderivate verwandeln (H. MEYER, *M.* 36, 719, 723). Ferner braucht man Thionylchlorid zur Darstellung von Säurechloriden: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{SOCl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{COCl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$ (H. MEYER, *M.* 22, 415 [1901]; M. M. RICHTER, *B.* 49, 1026 [1916]). Hier hat es den Vorzug, daß es die Hydroxylgruppe von Phenolen nicht angreift, so daß man z. B. Salicylsäurechlorid leicht erhalten kann (E. KOPETSCHNI und L. KARZAG, *D. R. P.* 262 883; *B.* 47, 235 [1914]), daß es nur gasförmige Nebenprodukte liefert (HCl , SO_2) und labile Säuren nicht umlagert (R. STOERMER und H. STOCKMANN, *B.* 47, 1788 [1914]). Gewinnung von Salicylosalicylsäure (Diplosal) s. Bd. IV, 41; Verwendung zur Trennung des Arsens von Antimon und Zinn s. W. STRECKER und A. RIEDEMANN, *B.* 52, 1935 [1919].

G. Cohn.

Unterschweflige Säure, hydroschweflige Säure, $\text{HO} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{OH}$, s. B. VI, 475.

Schwefelfarben (*Agfa*) werden aus schwefelalkalischem Bade auf Baumwolle gefärbt und entsprechen den Auronalfarbstoffen (Bd. II, 41).

Schwefelblau L extra pat., 1902, B extra pat., D pat., R extra pat., 2 R extra pat., 1909, 4 R extra pat., 1911, BD extra pat., PR pat., V extra pat., 1912, werden ohne Nachbehandlung gefärbt. Schwefelbraun G, 2 G, 1902, 6 G extra pat. 1908; O extra pat., OB extra pat., 1909; 3 RW, 1911; CL 4 R, CLG und A konz., 1914. Schwefelcatechu G pat., R pat. und -korinth B pat., 1903; Schwefelkorinth CLB, 1914. Schwefeldunkelgrün B extra pat., 1913. Schwefelgelb R extra pat., 1905; G extra pat., 1907; 4 G, 1909. Zur vollständigen Entwicklung des letzteren reinen, lebhaften Tones muß zum Schluß mit Essig- oder Ameisensäure abgesäuert werden. Schwefelgrün G extra, 1904, 4 GK, 1914. Schwefelindigo B 1904. Schwefelolive B extra und FF extra, 1909, leicht löslich; 3B, 1912. Schwefelschwarz T extra, von PRIEBIS und KALTWASSER erfunden, ist gleich Auronalschwarz (Bd. II, 41); 2 B extra pat., 1901; 4 B extra pat., 1903; A extra pat., 1904; AW extra pat., 1906; OB extra pat., OT extra pat., 1911; AWL extra pat., 1912. Schwefelschwarzbraun N extra konz.; NR extra konz., 1912.

Ristenpart.

Schwefelfarbstoffe ist die Bezeichnung für eine große Zahl schwefelhaltiger Farbstoffe von bereits reichhaltiger Farbenskala (gelb, orange, braun, violett, blau, grün, schwarz) und sehr verschiedenartiger chemischer Zusammensetzung. Die technisch dargestellten Farbstoffe gehören vermutlich mindestens zwei ganz verschiedenen Klassen von Verbindungen an, und die Berechtigung, sie in eine eigene Gruppe

einzuordnen, wird nur bedingt durch ihre gleichen färberischen Eigenschaften und das allen gemeinsame Darstellungsverfahren. Letzteres besteht in der Schwefelung aromatischer Verbindungen durch Erhitzen mit Natriumpolysulfiden oder Schwefel (seltener Chlorschwefel). Die färberischen Eigenschaften ermöglichen auf Baumwolle und anderen pflanzlichen Fasern direkt in einer Operation durch Färben aus heißem schwefelnatrium- (oder hydrosulfit-) haltigen Bade verschiedene wichtige Nuancen (namentlich blau, schwarz, gelb und braun) von zum Teil außerordentlicher Echtheit herzustellen, worauf die technische Wichtigkeit der Farbstoffe beruht. Zuerst angewendet wurde das Verfahren 1873 von CROISSANT und BRETONNIERE auf cellulosehaltige Abfallprodukte verschiedener Herkunft (Sägespäne, Kleie, Kakao-schalen u. a.); das durch Erhitzen mit Schwefelnatrium erhaltliche schwarze, poröse, nach Mercaptanen riechende Reaktionsprodukt kam als solches ohne weitere Reinigung als Cachou de Laval in den Handel, fand aber zur direkten Herstellung brauner Töne auf Baumwolle wenig Anklang. Die Sachlage änderte sich erst, als H. VIDAL 1893 zeigen konnte, daß sich wesentlich intensivere braune bis schwarze Farbstoffe bilden, wenn man aromatische Verbindungen (Nitro-, Nitroso- oder Amino-phenole und -naphthole) oder Verbindungen, welche diese bei der Reduktion liefern, wie Oxyazofarbstoffe u. a., mit Natriumpolysulfiden erhitzt (*D. R. P.* 84632 [1893], 85330 [1893]; *Friedländer* 4, 1048 ff.).

Während bei Cachou de Laval 70–80% erforderlich waren, genügten bei den Farbstoffen aromatischer Herkunft wenige Prozente zur Erzielung intensiver echter Färbungen auf Baumwolle, und da die Färbeverfahren außerordentlich einfach, die Darstellungsmethoden ebenfalls einfach und billig waren und sich überdies mit kleinen Modifikationen mit mehr oder weniger Erfolg auf fast alle aromatischen Verbindungen anwenden ließen, wurde die Reaktion in den nächsten 10 Jahren von allen Farbenfabriken aufs eingehendste durchgearbeitet.

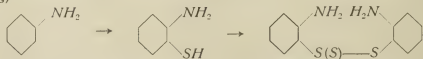
Bei dem Umfange des Gebiets und dem rein empirischen Charakter der Arbeiten ist es begreiflich, daß die wichtigsten Resultate erst sehr allmählich gewonnen wurden. Den zuerst von VIDAL dargestellten Farbstoffen (Vidalschwarz, Thiocatechin) hafteten noch erhebliche Mängel an. Einen durchschlagenden Erfolg erzielte erst das Immedialschwarz von Cassella aus Dinitrooxydiphenylamin, dem sich das Schwefelschwarz aus Dinitrophenol (*Agfa*), dann die nicht minder wichtigen blauen Schwefelfarbstoffe aus Indophenolen anschlossen. Gleichzeitig gelang auch die Herstellung echterer und reiner gelber und brauner Schwefelfarbstoffe aus m-Toluyldiamin u. s. w. als Hauptausgangsmaterial (Immedialgelb, Immedialorange). Mit der Darstellung des Hydronblau (*Cassella*, 1908) aus Carbazol, das als erfolgreicher Konkurrent des Indigo auftrat, erreichte die Bearbeitung der Gruppe einen gewissen Abschluß. Ihre technische Wichtigkeit ist schon aus der großen Zahl der Patente ersichtlich (allein über 500 deutsche), von denen allerdings die Mehrzahl Umgehungspatente sind. Gegenwärtig bringen fast alle Farbenfabriken ganze Serien von Schwefelfarbstoffen in den Handel, deren Zusammengehörigkeit durch die Bezeichnung ausgedrückt wird. Es gehören hierher: Immedial- und Hydronfarbstoffe (*Cassella*, Bd. VI, 474, 482); Katigenfarbstoffe (*Bayer*, Bd. VI, 688); Thiogen- und Melanogenfarbstoffe (*M. L. B.*); Kryogenfarbstoffe (*BASF*, Bd. VI, 259); Thionfarbstoffe (*Kalle*); Pyrolofarbstoffe (*Leonhardt*, Bd. IX, 301); Pyrogenfarbstoffe (*Ciba*, Bd. IX, 301); Eklipsfarbstoffe (*Geigy*, Bd. IV, 525); Auronalfarbstoffe (*t. Meer*, Bd. II, 41); Thionalfarbstoffe (*Sandoz*); Claytonfarbstoffe (*Clayton*); Thioxinfarbstoffe (*Griesheim*); Thiophorfarbstoffe (*JAEGER G. M. B. H.*).

Konstitution, Bildungsreaktionen, Darstellungsverfahren.

Die weitaus überwiegende Mehrzahl der Schwefelfarbstoffe sind hochmolekulare Verbindungen, bei deren mangelnder Krystallisationsfähigkeit jede Gewähr der Einheitlichkeit fehlt. Vermutlich liegen stets Gemische vor, und allein aus der Analyse lassen sich daher selbst auf ihre Bruttoformel kaum bindende Schlüsse ziehen. Auch bei den wenigen krystallisierten Farbstoffen (Immedialreinblau) konnte auf analytischem Wege kaum etwas für die Konstitution Entscheidendes abgeleitet werden. Auch ein Abbau der Schwefelfarbstoffe oder eine Aufspaltung in bekannte Bruchstücke ist bisher nur in Ausnahmefällen gelungen. Zur Aufklärung ihrer Konstitution ist man daher auf das Studium ihres allgemeinen chemischen Verhaltens, namentlich aber auf Analogieschlüsse, angewiesen. Man konnte vielfach mit Erfolg das Verhalten möglichst einfacher aromatischer Verbindungen, wie Anilin, Toluidin, Phenol u. s. w., bei der Schwefelung feststellen und ist dann mit einiger Wahrscheinlichkeit berechtigt, einen analogen Reaktionsverlauf auch bei der Bildung der komplizierteren Schwefelfarbstoffe anzunehmen. Auf diesem Wege gewinnt man ein wenigstens in den großen Zügen zutreffendes Bild, wenn auch viele Detailfragen noch ungelöst bleiben.

Ein für alle Schwefelfarbstoffe sehr charakteristisches Verhalten besteht in ihrer Löslichkeit in Schwefelnatrium oder alkalischen Reduktionsmitteln (Hydrosulfit). Die alkalische (kolloidale) Lösung ihrer Reduktionsprodukte besitzt meist noch eine intensive Färbung; aus ihr werden die ursprünglichen unlöslichen Farbstoffe (wie Indigo aus einer Küpe) schon durch Luftsauerstoff wieder abgeschieden, sie lassen sich durch Luft „ausblasen“ und gehören daher färberisch zu den sog. Küpenfarbstoffen, wenn auch die Ursache für dieses Verhalten auf prinzipiell anderen Atomkomplexen beruht als bei den meisten der Ketongruppe enthaltenden Küpenfarbstoffen. Es kann nicht zweifelhaft sein, daß es sich hier um unlösliche Di- oder Polysulfide handelt, die bei der Reduktion in alkali- oder schwefelnatriumlösliche Mercaptane übergehen und sich aus letzteren durch Luftsauerstoff wieder zurückbilden. Die Anwesenheit von Disulfid- oder Mercaptangruppen bedingt jedoch in einer aromatischen Verbindung noch keine intensivere Färbung. $S-S$ und SH sind nur wenig wirksame chromophore bzw. auxochrome Gruppen. Es müssen daher noch gefärbte Komplexe vorhanden sein, an denen sich SH bzw. $S-S$ gebunden befinden. Die Schwefelfarbstoffe wären darnach als Disulfide, ihre Reduktionsprodukte als Mercaptane von Farbstoffen aufzufassen.

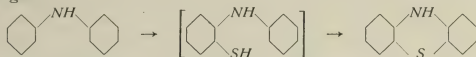
Über die Natur dieser Farbstoffkomplexe, die sich bei der Schwefelung aromatischer Substanzen bilden, geben folgende Beobachtungen Aufschluß. Die erste Phase bei der Schwefelung von aromatischen Amino- oder Oxyverbindungen scheint stets in dem Ersatz eines Benzolwasserstoffatoms durch $-SH$ zu bestehen, das bei neutraler oder alkalischer Schwefelung (mit Natriumpolysulfid) in die o-Stellung zu NH_2 oder OH tritt. So entsteht beim Kochen von Anilin mit Schwefel vorwiegend o-Aminophenylmercaptan bzw. dessen Di- und Polysulfid (neben wenig p-Verbindung).



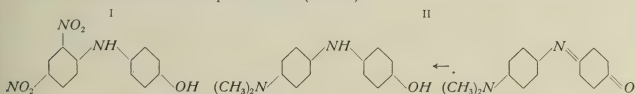
Die zunächst entstehenden sehr reaktionsfähigen Aminomercaptane erfahren aber im Verlauf der Reaktion weitere Veränderungen. Sie werden nicht nur durch die wasserstoffentziehende (oxydierende) Wirkung des Schwefels in Disulfide, bzw. Polysulfide, ev. durch H_2S -Abspaltung in Sulfide, übergeführt, sondern sie geben,

wenn die Möglichkeit dafür vorliegt, Veranlassung zur Bildung von sehr beständigen ringförmigen schwefelhaltigen Komplexen verschiedener Zusammensetzung, von denen bei der Entstehung von Schwefelfarbstoffen namentlich zwei, der 6gliedrige Thiazin- und der 5gliedrige Thiazolring, in Frage zu kommen scheinen.

Läßt man nämlich bei höherer Temperatur Schwefel statt auf Anilin auf Diphenylamin einwirken, so bildet sich intermediär vermutlich das o-Mercaptan, das aber sofort (durch Schwefel) 2 Wasserstoffatome verliert und in das beständige Thiodiphenylamin übergeht.

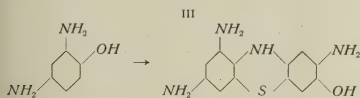


Verwendet man statt des Diphenylamins dessen Amino- und Oxyderivate, so geht entsprechend ihrer größeren Reaktionsfähigkeit die Thiodiphenylaminbildung noch wesentlich leichter vor sich, meist schon bei Einwirkung von Polysulfiden in wässriger oder alkoholischer Lösung. Derartige Diphenylaminderivate sind leicht zugänglich, sowohl durch Reduktion der Nitro-oxy-diphenylamine, die durch Umsetzen von Dinitrochlorbenzol z. B. mit p-Aminophenolen erhältlich sind (I), wie durch Reduktion von Indophenolen (z. B. II).



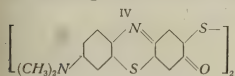
In derartigen (Poly-) Amino-oxy-diphenylaminen werden offenbar mehrere Wasserstoffatome durch SH ersetzbar sein, so daß weiterhin Mercaptane von Amino-oxy-thiodiphenylaminen entstehen können.

Für das Zustandekommen derartiger Verbindungen ist es aber häufig gar nicht erforderlich, von fertigen Diphenylaminderivaten auszugehen. So läßt sich z. B. 2,4-Diaminophenol durch Erhitzen mit Natriumpolysulfidlösungen unter bestimmten Bedingungen zunächst in eine Substanz verwandeln, der sehr wahrscheinlich die



Konstitution III zukommt (*D. R. P.* 117 921), und ähnliche Verbindungen werden als intermediäre Produkte wohl auch bei der Einwirkung von Natriumpolysulfiden auf Dinitrophenole anzunehmen sein.

Derartige substituierte Thiodiphenylaminderivate sind aber nichts anderes als die Leukoverbindungen von blauen bis blauschwarzen Thiazin- und Thiazolfarbstoffen, in welche sie in alkalischer Lösung schon durch Luftsauerstoff übergehen. Enthalten sie gleichzeitig SH-Gruppen, so werden diese hierbei zu —S—S oxydiert. Sowohl die Bildungsreaktionen wie die Eigenschaften der blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffe machen es in hohem Grade wahrscheinlich, daß sie als Disulfide (bzw. Mercaptane) von mehr oder weniger komplizierten Thiazin- und Thiazolfarbstoffen aufzufassen sind. Detaillierte Konstitutionsformeln für die einzelnen Farbstoffe aufzustellen, ist allerdings nur in den seltensten Fällen möglich. So scheint dem Immediat-



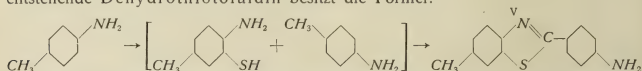
reinblau die Formel IV zuzukommen (*GNEHM & KAUFLE, B. 37, 2618*), und analog zusammengesetzt sind auch wohl die blauen Schwefelfarbstoffe aus anderen Indophenolen.

Die sehr viel schwerer löslichen blauschwarzen und schwarzen Schwefelfarbstoffe, wie Schwefelschwarz, Immedialschwarz, besitzen jedoch sicher eine kompliziertere Zusammensetzung und ein sehr viel größeres Molekül.

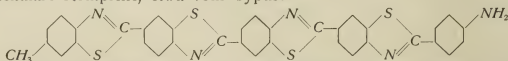
Für die Vereinigung mehrerer einfacher Moleküle zu komplizierteren liegen aber bei den Mercaptanen von Oxy-amino-thiodiphenylaminen verschiedene Möglichkeiten vor. Es können sich mehrere Moleküle durch Austritt von Wasser (zwischen einer OH - und einer NH_2 -Gruppe) oder von Ammoniak zwischen 2 NH_2 -Gruppen zu höher molekularen Diphenylaminderivaten vereinigen, diese können durch weitere Schwefelung neue Thiazinringe bilden, es können aus 2 Mol. eines Mercaptans durch Austritt von H_2S Sulfide entstehen u. a. m. Hierüber für die einzelnen Schwefelfarbstoffe Vermutungen aufzustellen, ist bisher kaum möglich. Man darf nur annehmen, daß sich hierdurch der Farbcharakter und die typischen Eigenschaften nicht prinzipiell ändern werden, sondern hauptsächlich nur die Nuance und die Löslichkeit.

Zwingende experimentelle oder analytische Beweise für eine derartige Zusammensetzung konnten allerdings bisher nur selten beigebracht werden. So darf man mit großer Wahrscheinlichkeit einem Produkt, das bei vorsichtiger Schwefelung des Indophenols II entsteht, die Formel IV zuschreiben. In vielen anderen Fällen treten bei der Reaktionsfähigkeit solcher Amino- oder Oxymercaptane im Verlauf der Schwefelung weitere Veränderungen ein, über die sich höchstens Vermutungen äußern lassen.

Einer ganz anderen Verbindungsgruppe gehören offenbar die gelben und braunen Schwefelfarbstoffe an. Ihre Ausgangsprodukte sind wesentlich andere, für ihre Darstellung ist durchgängig eine Schwefelung bei sehr viel höherer Temperatur erforderlich (180–300°). Wie bei den blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffen ist man auch hier hinsichtlich ihrer Konstitution auf Vermutungen und Analogieschlüsse beschränkt, die aus dem Verhalten einfacherer Ausgangsprodukte bei der Schwefelung abgeleitet werden. Aufklärung brachte namentlich das Verhalten des p-Toluidins beim Erhitzen mit Schwefel. Zunächst findet auch hier eine normale Schwefelung in o-Stellung zu NH_2 statt. Bei höherem Erhitzen wirkt aber Schwefel gleichzeitig (unter H_2S -Entwicklung) wasserstoffentziehend; durch Vereinigung zweier Moleküle entsteht ein neues Ringsystem, der 5gliedrige Thiazolring, und das entstehende Dehydrothiotoluidin besitzt die Formel:



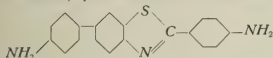
Beim höheren Erhitzen auf 220° mit Schwefel und p-Toluidin wiederholt sich derselbe Vorgang unter Angliederung weiterer Thiazolringe, so daß schließlich hochmolekulare Komplexe, etwa vom Typus:



entstehen. Diese Verbindungen sind außerordentlich schwer löslich und intensiv gelb gefärbt. Durch Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure bei gelinder Temperatur (30–40°) entstehen alkalilösliche Sulfosäuren, welche Baumwolle aus alkalischem Bade direkt anfärben und als Primulin (s. Bd. IX, 250) in den Handel kommen. Die Hauptverwendung dieses jetzt wenig mehr gebrauchten Farbstoffes basierte auf seiner Fähigkeit, sich auf der Faser diazotieren und mit β -Naphthol zu einem waschechten, aber wenig lichtechten Rot kombinieren zu lassen.

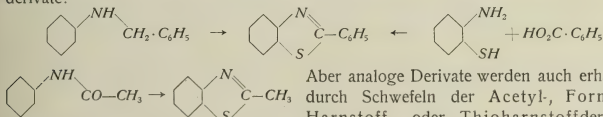
Verwendet man an Stelle von p-Toluidin das reaktionsfähigere m-Toluyldiamin ($\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{NH}_2 = 1.2.4$), so vollzieht sich die Schwefelung wesentlich leichter. Schon beim Erhitzen in alkoholischer Lösung entsteht Toluyldiamindisulfid. Beim Schmelzen mit Schwefel bei höherer Temperatur gehen weitere Kondensationen vor sich, deren einzelne Phasen sich nicht fixieren lassen. Man wird aber nicht fehlgehen, wenn man in den Endprodukten Immedialgelb und -orange hochmolekulare primulinartige Thiazolderivate annimmt, deren Löslichkeit in Schwefelnatrium durch die gleichzeitige Anwesenheit von Disulfidgruppen bedingt ist.

An dem Zustandekommen eines Thiazolringes können sich vermutlich andere aromatische Basen beteiligen. So scheint es nicht unwahrscheinlich, daß sich aus Benzinidin, p-Toluidin und Schwefel zunächst ein unsymmetrisches Thiazol bildet,



das bei weiterem Sulfurieren ebenfalls Schwefelfarbstoffe liefert u. a. m.

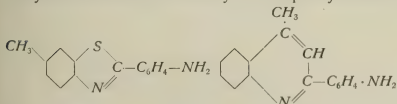
Glatter und durchsichtiger als beim Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel verläuft die Thiazolbildung beim Schwefeln von aromatischen Benzyl- oder Benzylidenverbindungen oder namentlich beim Erwärmen von o-Aminomercaptanen mit Benzoesäure (Benzoylchlorid) oder anderen Carbonsäuren; hierbei entstehen mit Essigsäure oder Ameisensäure die einfacheren Thiazolderivate:



Aber analoge Derivate werden auch erhalten durch Schwefeln der Acetyl-, Formyl-, Harnstoff- oder Thioharnstoffderivate aromatischer Basen. Auch solche Verbindungen, namentlich die Formylderivate des m-Toluyldiamins, wie dessen Harnstoff- und Thioharnstoffabkömmlinge, sind mit Erfolg zur Darstellung von gelben, orangegelben und braunen Schwefelfarbstoffen herangezogen worden.

So bilden für verschiedene Eklipsgelbmarken die Formylderivate des m-Toluyldiamins das Ausgangsmaterial, für Pyrogengelb Benzylidenderivate, für Kryogengelb m-Toluyldithioharnstoff. Ein Zusatz von Benzinidin zur Schmelze, die durchgängig eine höhere Temperatur (etwa 200°) erfordert als die der blauen und schwarzen Farbstoffe, modifiziert häufig die Nuance nach gelb.

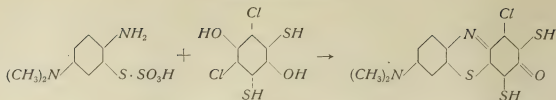
Die gelbe, orangegelbe bis braune Farbe der komplizierteren Thiazolderivate wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß diese in ihrem physikalischen wie chemischen Verhalten vielfach die gleiche Ähnlichkeit mit den Pyridin- bzw. Chinolinderivaten besitzen wie etwa Thiophen- mit Benzolabkömmlingen. Darnach läßt sich z. B. Dehydrothiotoluidin mit Methyl-Aminophenylchinolin (Flavanilin) in Parallele stellen:



Höher molekulare Chinolinderivate sind aber bekanntlich durch eine ausgeprägte Färbung ausgezeichnet (vgl. Chinolinfarbstoffe, Bd. III, 368).

Die Erkenntnis, daß in den technischen Schwefelfarbstoffen Mercaptane bzw. Disulfide von Thiazin- und Thiazolderivaten anzunehmen sind, hat zu zahlreichen Versuchen geführt, das Gebiet durch zielbewußte Synthesen zu erweitern.

Einmal konnte man erwarten, einheitliche Schwefelfarbstoffe zu erhalten, wenn man bei den bekannten Synthesen von methylenblauartigen Farbstoffen an Stelle von Aminen oder Phenolen deren Mercaptanderivate verwendete. In der Tat lassen sich mit Umgehung des direkten Schwefelungsverfahrens blaue Schwefelfarbstoffe synthetisch herstellen, wenn man z. B. p-Aminodimethylanilinthiosulfosäure statt mit Phenol mit o-Oxyphenylmercaptan oder den Mercaptanen von gechlortem Hydrochinon vereinigt:



Das entstehende Produkt, das Dimercaptan eines gechlorten Methylenviolett, ist in der Tat ein typischer rein blauer Schwefelfarbstoff; indes haben sich diese und ähnliche Synthesen aus pekuniären Gründen nicht als konkurrenzfähig erwiesen.

Sodann mußte es gelingen, alkaliiunlösliche Farbstoffe auch aus ganz anderen Gruppen in typische Schwefelfarbstoffe zu verwandeln durch Einführung von SH -Gruppen, entweder durch Verwendung mercaptanhaltiger Komponenten bei der Synthese oder durch nachträgliche Schwefelung. Beide Wege sind beschritten und haben zwar die Richtigkeit der theoretischen Voraussetzungen gezeigt, aber nur geringen technischen Erfolg gehabt. Namentlich ist es bisher nicht gelungen, die Farbenskala durch Darstellung rein roter Schwefelfarbstoffe zu erweitern. Es sei deshalb hier nur kurz auf derartige Versuche hingewiesen. Versuche, fertige Azinfarbstoffe durch Schwefeln in Schwefelfarbstoffe überzuführen, wurden zuerst von *Cassella* mit Verwendung von Amino-oxy-phenazinen als Ausgangsmaterial angestellt (Immedialbordeaux, -marron, *D. R. P.* 126 175; *Friedländer* 6, 680). Die Ausdehnung der Reaktion auf Safranin und verwandte Oxyphenazine, in denen die hydroxylhaltige Hälfte des Farbstoffs leichter geschwefelt wird als die NH_2 -haltige, führte *M. L. B.* zur Darstellung verschiedener technisch wenig wichtiger violetter bis bordeauxroter Schwefelfarbstoffe, wie Thiegenpurpur, Thiogenviolett, Thiogendunkelrot, Thiogenheliotrop (*D. R. P.* 168 517 und Zusätze; *Friedländer* 8, 775). Über rotviolette Schwefelfarbstoffe aus Rosinonen vgl. *Kalle*, *D. R. P.* 152 373, 160 790 und Zusätze; *Friedländer* 8, 797.

Auch in der Gruppe der Azofarbstoffe lassen sich Schwefelfarbstoffe darstellen, wenn man diazotierbare oder kombinierbare Komponenten verwendet, welche eine oder mehrere SH -Gruppen im Molekül enthalten, die durch Oxydation auf der Faser leicht in $S-S$ -Gruppen übergehen. Solche Farbstoffe, denen jedoch eine technische Bedeutung nicht zukommt, sind z. B. erhalten worden durch Kombination von Diazoverbindungen mit Thiobrenzcatechin, $C_6H_3 \cdot OH \cdot SH$ (*FRIEDLÄNDER* und *MAUTHNER*, *Z. Farben* 3, 333) oder durch Verwendung der diazotierbaren Aminomercaptane, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot SH \cdot NH_2$ (*D. R. P.* 161 462) oder $CH_3 \cdot C_6H_2(SH)_2NH_2$ an erster Stelle.

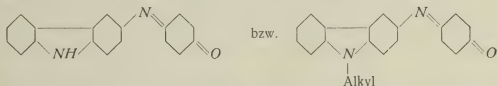
Die technische Darstellung der Schwefelfarbstoffe erfolgte anfänglich ausschließlich durch Erhitzen der betreffenden Ausgangsmaterialien mit sehr konz. Natriumpolysulfidlösungen in offenen eisernen Rührkesseln. Wurde die „Schmelze“ nach Beendigung der Reaktion, die bei Verwendung von Dinitrooxydiphenylamin (für Immedialschwarz) oder Dinitrophenol (für Schwefelschwarz) anfänglich sehr lebhaft ist und ein allmähliches Eintragen erfordert, durch Verdampfen des Wassers bei etwa 130° zäh, so wurde sie auf Bleche geschöpft und im Trockenschrank oder Backofen auf 140–150°, ev. auch höher, zur Trockne erhitzt. Anfänglich kamen verschiedene Schwefelfarbstoffe in dieser Form als rohes Reaktionsprodukt in den Handel; doch erwies sich sehr bald eine weitere Reinigung als vorteilhaft. Man löst zu dem Zweck in heißem Wasser, ev. unter Zusatz von etwas Schwefelnatrium, filtriert und kann nun einen reineren, salzfreieren Farbstoff aus der Reduktionslösung entweder durch Oxydation mit Luft (Ausblasen) oder durch Ausfällen mit Kochsalz, Säuren, Bicarbonat, Salmiak u. s. w. abscheiden. Allgemein gültige Verfahren existieren nicht, da jeder Farbstoff eine spezielle Behandlung erfordert.

Sehr bald machte man dann die Beobachtung, daß namentlich die blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffe um so reiner und kräftiger ausfallen, je niedriger man ihre Bildungstemperatur hält, wobei allerdings die Reaktionsdauer erheblich (auf 24–48 Stunden) verlängert werden muß. Man ging dazu über, die Operationen in geschlossenen (doppelwandigen) Rührkesseln mit Rückflußkühler vorzunehmen. Diese von *PRIEBES* und *KALTWASSER* aufgefundenen Modifikation der Schmelze fand zuerst Anwendung bei Dinitrophenol, und das daraus erhaltene Schwefelschwarz T extra der *Agfa* (*D. R. P.* 127 835; *Friedländer* 6, 738) unterscheidet sich so vorteilhaft von früheren Produkten, daß das Verfahren sehr bald für andere Schwefelfarbstoffe, namentlich für die zahlreichen blauen aus Indophenolen, in Aufnahme kam. Auch hier lassen sich hinsichtlich Dauer des Erhitzens und Temperatur (die ev. durch Verwendung von Autoklaven gesteigert werden kann) sowie Mengenverhältnissen und Zusammensetzung des

Polysulfids (meist Na_2S_4) keine allgemeinen Angaben machen. Aus der resultierenden Lösung des Schwefelfarbstoffs wird er wie bei der Reinigung abgeschieden.

Eine weitere Modifikation besteht in der Vornahme der Schwefelung in alkoholischer Lösung unter Rückfluß, wobei durch die niedrige Temperatur (etwa 80°) bei empfindlichen Farbstoffen Zersetzungen oder Schwefelung in unerwünschter Richtung vermieden werden. Auf diese Weise wird namentlich Immedialreinblau aus dem Indophenol $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{O}$ nach *D. R. P.* 134947, ferner Immedialgrün (s. Bd. VI, 483) u. a. gewonnen. Aber auch hier wird das Ergebnis sehr beeinflusst durch Dauer und Intensität der Schwefelung.

Besonders auffallend sind die Unterschiede beim Schwefeln des Indophenols aus Carbazol (und *N*-Alkyl-carbazolen) und Nitrosophenol:



Das hieraus nach dem bei anderen Indophenolen üblichen Verfahren mit wässrigem Natriumpolysulfid erhaltliche, in Schwefelnatrium lösliche Schwefelblau (*D. R. P.* 218371; *Friedländer* 10, 301) unterscheidet sich nicht wesentlich von analogen blauen Schwefelfarbstoffen. Nimmt man die Schwefelung dagegen in alkoholischer Lösung vor und kocht tagelang mit Na_2S_6 , so entsteht ein blauer Schwefelfarbstoff, der sich von dem anfänglich gebildeten durch sehr viel schwerere Löslichkeit in Schwefelnatrium unterscheidet und auf Grund dieses Verhaltens isoliert werden kann. Er wird erst von alkalischem Hydrosulfit zu einer gelben Küpe aufgenommen, aus der Baumwolle außerordentlich wasch-, licht- und chlorecht blau gefärbt wird. Die wichtigen Produkte dieses Darstellungsverfahrens (*D. R. P.* 222640, 224590; *Friedländer* 10, 302) führen die Bezeichnung Hydronblau (verschiedene Marken). Welche chemischen Vorgänge bei dieser weitergehenden Schwefelung anzunehmen sind, ist vorläufig nicht aufgeklärt.

Abgesehen von der Temperatur, der Dauer des Erhitzen und der relativen Menge des Schwefels können die Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe bei der Darstellung auch noch durch verschiedene Zusätze nicht unerheblich modifiziert werden. Von praktischem Interesse ist namentlich ein Zusatz von Kupfersalzen oder von Kupferbronze bei der alkalischen Schwefelschmelze; so entsteht aus Nitro- oder Aminophenol ein wenig brauchbares Schwarz, mit Kupfer nach *D. R. P.* 101577 (*Friedländer* 5, 455) dagegen ein ziemlich lebhaftes Grün, das als verde italiano in den Handel kommt. Auch bei anderen schwarzen, blauschwarzen und blauen Schwefelfarbstoffen wird dadurch die Nuance meist nach Grün verschoben, so namentlich bei den Schwefelfarbstoffen, die aus den Indophenolen aus 1-Phenyl(tolyl)naphthylamin-8-sulfosäuren und p-Aminophenol und Analogen erhalten werden (Immedialgrün, Katigengrün u. a.). Dagegen entsteht an Stelle des blauen Schwefelfarbstoffs aus Carbazolindophenol bei Kupferzusatz ein Schwefelschwarz (Indocarbon). Ganz anders ist die Wirkung des Kupferzusatzes bei der Schwefelung roter Azinfarbstoffe; die sonst trübe Nuance wird dadurch wesentlich aufgehellt, nach Rot verschoben und gleichzeitig die Lichtechtheit erhöht. Das Verfahren findet namentlich Anwendung zur Darstellung verschiedener roter Thiogenfarben von *M. L. B.*

Über die Verwendung von Schwefelfarbstoffen für Färberei und Druck vgl. Bd. IV, 185; V, 235.

Literatur: OTTO LANGE, Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung. Leipzig 1912, O. Spamer.
P. Friedländer.

Schwefelgelb S (*Kalle*) ist gleich Citronin A (Bd. III, 575). *Ristenpart.*

Schwefelkies s. Bd. IV, 493 und X, 209.

Schwefelkohlenstoff, Kohlenstoffdisulfid, CS_2 , ist eine sehr leicht flüchtige, farblose, neutrale, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Reiner Schwefelkohlenstoff hat einen charakteristischen, nicht unangenehmen, vielfach als „chloroformähnlich“ oder als „aromatisch“ bezeichneten Geruch, während ein unreines Produkt wegen des Gehalts an schwefelhaltigen Beimengungen anorganischer und organischer Natur übelriechend ist. Im Handel ist vollkommen reiner, wasserfreier Schwefelkohlenstoff erhältlich. Sein *Schmelzp.* ist $-112,8^\circ$, sein Erstarrungspunkt -116° ; Kp_{760} $46,25^\circ$. D_4^{20} 1,2922; D_4^{25} 1,2633; D_4^{35} 1,2209. Ausdehnung durch Wärme bei $46,04^\circ$ 1,0570 *Vol.* Dampfdichte 2,63. Spezifische Wärme bei 30° 0,240 *Cal.*, bei 80° 0,260 *Cal.* Dampfspannung bei 20° 298 *mm*, 30° 435 *mm*, 40° 618 *mm*, 50° 657 *mm*. Latente Verdampfungswärme (Temperatur der Verdampfung $46,1^\circ$) 83,81 *Cal.* Brechungsexponent n_D^{15} 1,6315. Dielektrizitätskonstante bei $23,5^\circ$ 2,65, 20° 2,64, -185° 2,24. 100 *g* Wasser lösen nach REX (*Z. phys. Ch.* 55, 355 [1906]) bei:

0°	10°	20°	30°
0,258	0,239	0,101	0,195 <i>g</i> CS_2 .

Bei niedriger Temperatur bildet Schwefelkohlenstoff mit Wasser ein Hydrat, $2 CS_2 \cdot H_2O$, das bei -3° wieder zerfällt. Bei raschem Verdunsten von Schwefelkohlenstoff an feuchter Luft kann die Bildung des Hydrats beobachtet werden. Schwefelkohlenstoff besitzt ein großes Lösungsvermögen für Fette, Öle, Wachse, Harze, ätherische Öle, Kautschuk, ferner für Schwefel, farblosen Phosphor, Jod und für eine große Anzahl anderer anorganischer Substanzen (vgl. u. a. ARCTOVSKY, *Z. anorg. Ch.* 6, 255 [1894]). Mit vielen der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel mischt er sich in jedem Verhältnis, und auch wässrige Äther-, Chloroform- und Phenollösungen sind mit Schwefelkohlenstoff mischbar (vgl. u. a. FÜHNER, *Ch. Ztrbl.* 1909, I, 1537).

Schwefelkohlenstoff wird beim Lagern, insbesondere unter dem Einfluß des direkten Sonnenlichts, verändert; er nimmt hierbei eine gelbliche Farbe und den unangenehmen Geruch des „unreinen“ Schwefelkohlenstoffs (s. o.) an. Der Reaktionsverlauf, der sich hierbei vollzieht, wird durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben: $n CS_2 = (CS)_n + n S$. Der Schwefel löst sich in dem unzersetzten Schwefelkohlenstoff, während das polymere Kohlenstoffmonosulfid in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist.

Besondere Beobachtungen über die Einwirkung des Sauerstoffs auf Schwefelkohlenstoff unter der chemischen Einwirkung des Lichtes hat BERTHELOT (*C. r.* 126, 1060 [1898]) veröffentlicht. Während das helle diffuse Tageslicht ein gasförmiges Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Luft, selbst während eines ganzen Jahres, nicht verändert, wirken die direkten Sonnenstrahlen so ein, daß Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, freier Schwefel, ein polymeres, festes Kohlenoxysulfid und Alkalisulfate (aus dem Glase) entstehen.

Schwefelkohlenstoff verbrennt in der Luft nach H. B. DIXON und E. J. RUSSELL (*Proc. Chem. Soc.* 15, 114 [1899]) unter Phosphoreszenz, ähnlich wie Phosphor, Schwefel u. a. m. Diese Phosphoreszenz tritt bei etwa 230° auf, während wirkliche Entzündung nicht unter 232° beobachtet wird. Der Schwefelkohlenstoff ist somit eine Flüssigkeit mit sehr niedriger Entzündungstemperatur. Die vielen in der Literatur gemachten Angaben, die sich auf niedrigere Entzündungstemperaturen beziehen, werden durch die Versuchsergebnisse von DIXON und RUSSELL, nach welchen der Schwefelkohlenstoff, bevor er entflammt, einer langsamen Verbrennung unter Phosphoreszenz unterliegt, erklärlich, da der Schwefelkohlenstoff keinen scharfen Entzündungspunkt besitzt. Schwefelkohlenstoffdämpfe entzünden sich sehr leicht beim Eintauchen eines vorher in der Flamme unterhalb Rotglut erwärmten Glas-

stabes. Schwefelkohlenstoff ist wegen seiner Selbstentzündlichkeit als besonders feuergefährlich zu bezeichnen; sein Dampf kann durch heiße Metallflächen, z. B. ein heißes Dampfrohr oder heißgelaufenes Lager, zur Explosion gebracht werden.

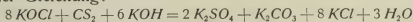
Während von mancher Seite behauptet wird, daß Schwefelkohlenstoff sich bereits beim Siedepunkte, unter Abscheidung von Schwefel, zersetzt (GARDNER, *Ch. Ztrbl.* **1910**, II, 1188), haben DIXON und RUSSELL nachgewiesen, daß er beim Durchleiten durch ein auf 400° erhitztes Rohr keine Zersetzung erleidet.

Als endotherme Verbindung kann der Schwefelkohlenstoff auch bei Abwesenheit von Sauerstoff explosionsartig zerfallen, wenn man in seinem Dampf eine Pille Knallquecksilber detonieren läßt; doch pflanzt sich die Explosion nur kurze Strecken fort. Auch durch heftigen Stoß explodiert Schwefelkohlenstoff; die Explosion pflanzt sich nicht durch den Dampf fort. Die Schnelligkeit der Explosion ist am größten, wenn genau der für die Verbrennung nötige Sauerstoff vorhanden ist. Bei Überschuß von Schwefelkohlenstoff scheidet sich Schwefel ab; bei Mangel findet Bildung von Schwefeltrioxyddämpfen statt. Die unterste Grenze der Entflammbarkeit von Gemischen aus Schwefelkohlenstoffdampf und Luft liegt bei einem Gehalte von 0,063 g CS₂ in 1 l Luft. Luft, mit Schwefelkohlenstoffdampf gesättigt, ist ein brennbares, nicht explosives Gas.

Quantitative Untersuchungen über den Verlauf der Explosion von Schwefelkohlenstoff-Luft-Gemischen s. bei G. R. STEWART und J. S. BURD, *J. Engin. Chem.* **11**, 130.

Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoffdämpfen im Quarzrohr, beim Überspringen des Lichtbogens zwischen Graphitelektroden oder durch Verstäuben von Metallen in flüssigem Schwefelkohlenstoff entsteht nach STOCK und PRAETORIUS (*B.* **45**, 3568 [1912]) Kohlenstoffsub sulfid, C₃S₂.

Unterwirft man Schwefelkohlenstoff der Einwirkung von Alkalihypochlorit und Alkalilauge, so erfolgt Oxydation zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure; die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



(I. C. RITSEMA, *Pharmazeutisch Weekblad* **41**, 986–989 [1904]).

Von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure wird Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Praktisches Interesse besitzt sein Verhalten gegen Metalle bei Temperaturen, welche bei Fett-, Schwefel- und anderen Extraktionen erreicht werden. Obwohl die Ansichten der Fachmänner nicht völlig übereinstimmen, kann gesagt werden, daß Extraktionsapparate aus Eisen, Kupfer und Zink von Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig angegriffen werden. Über das Verhalten von Schwefelkohlenstoff gegen Platin liegen Angaben von F. MYLIUS und C. HÜTTNER (*Z. anorg. Ch.* **95**, 257 [1916]) vor. Darnach wirken Schwefelkohlenstoffdämpfe schon bei 400° auf Platin unter Bildung einer Platinschwefelkohlenstoffverbindung Pt₂CS₂ ein. Die Wirkung des Steinkohlengases auf Platin führen die Autoren auf seinen Gehalt an Schwefelkohlenstoff zurück (s. auch Bd. IX, 167).

Mit Alkalilauge setzt sich Schwefelkohlenstoff zu Alkalithiocarbonat und Alkalicarbonat um: $3 \text{ CS}_2 + 6 \text{ NaOH} = 2 \text{ Na}_2\text{CS}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$; mit Alkalisulfid entsteht ausschließlich Thiocarbonat: $\text{CS}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{CS}_3$. Alkalilauge ist deshalb zur Reinigung von Rohschwefelkohlenstoff nicht anzuwenden. Mit hydroxylhaltigen organischen Verbindungen (Alkoholen, Phenolen, Zuckerarten) liefert Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Alkali die sog. Xanthogenate, mit Alkohol z. B. das xanthogensaure Alkali: $\text{CS}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ONa} = \text{NaS} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Besonders wichtig ist die entsprechende Reaktion mit Natroncellulose, deren Xanthogenat $\text{NaS} \cdot \text{CS} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4$ zur Viscosedarstellung dient (Bd. VII, 332).

Über die physiologischen Wirkungen des Schwefelkohlenstoffs s. Gifte, gewerbliche, Bd. VI, 210; R. LAUDENHEIMER, Die Schwefelkohlenstoffvergiftung

der Gummiarbeiter. Leipzig 1899; H. G. HAUPT, Beiträge zur Kenntnis der Schwefelkohlenstoffvergiftung. Arch. internat. Pharm. et Thérapie **11**, 159 [1903]; *Ch. Ztg.* Rep. **27**, 115 [1903]; K. OEHLER, *Ch. Ztg.* **28**, 1133 [1904]; TH. ERNST, ebenda 1201; C. PAPE und ROESSLER, ebenda 1236; E. HARMSSEN, Vierteljahresschrift f. Medizin u. öff. Sanitätswesen **30**, 422 [1905].

Als besondere Maßnahme zur Verhinderung von Erkrankungen gilt in Betrieben, in welchen Schwefelkohlenstoff zur Verwendung gelangt, ein Verbot des Eintauchens der ungeschützten Hände in Schwefelkohlenstoff, da auch örtliche Einwirkungen lähmender Natur in den von dem Schwefelkohlenstoff berührten Teilen, besonders an den Fingern, beobachtet werden.

Geschichtliches. Der Schwefelkohlenstoff wurde im Jahre 1796 von LAMPADIUS beim Erhitzen von Schwefelkies und Kohle entdeckt. LAMPADIUS hat auch bereits manche seiner Eigenschaften erkannt. CLÉMENT und DESORMES haben die Verbindung im Jahre 1802 durch Einwirkung von Schwefel auf glühende Kohle erhalten, und THÉNARD und VAUQUELIN waren es, die im Jahre 1812 durch Überleiten von Schwefelkohlenstoff über glühendes Kupfer die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs ermittelten.

Als Urheber der technischen Fabrikation des Schwefelkohlenstoffs gilt SCHRÖTTER, der bereits im Jahre 1838 das Produkt in größeren Mengen herstellte. SCHRÖTTERS Apparat mit Tonretorten von 262 mm Durchmesser und 628 mm Höhe hat heute allerdings rein historisches Interesse; er bildete aber gewissermaßen eine Unterlage für die späteren Apparate. 5 Jahre später (1843) hat JESSE FISHER (England) bereits „mehrere Tonnen“ Schwefelkohlenstoff hergestellt, und in den nächstfolgenden 3 Jahren haben CHANDELON und PERRONCEL in Frankreich und MARQUARDT in Deutschland die Fabrikation im größeren Maßstabe betrieben. Der Franzose DEISS, der sich seit 1848 mit der Bereitung dieses Produkts befaßte und in hohem Maße zur Entfaltung der Schwefelkohlenstoffindustrie beigetragen hat, war der erste (1856), der die Extraktion der Fette mittels Schwefelkohlenstoffs in technisch brauchbarer Weise durchgeführt hat.

Bereits die älteste Entwicklungsperiode der Schwefelkohlenstoffindustrie ist vom technischen Standpunkte aus von grundlegender Bedeutung, und es ist an erster Stelle auf den Beitrag von O. BRAUN in A. W. HOFMANN'S Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie, anläßlich der Wiener Weltausstellung im Jahre 1873, hinzuweisen. In der umfangreichen, mit zahlreichen Literaturangaben versehenen Arbeit (1875, Bd. I, S. 260–279) wird die Geschichte des Schwefelkohlenstoffs bis zum Jahre 1862 und der Stand der Schwefelkohlenstoffindustrie im Jahre 1862 eingehend beschrieben.

Vorkommen. Über das Vorkommen des Schwefelkohlenstoffs in der Natur s. Senföf, Bd. IX, 557, 604.

Bildung. In den meisten Prozessen, bei welchen bei Rotglut Schwefel mit Kohlenstoff in Kontakt kommt, bildet sich Schwefelkohlenstoff. Nebst der technisch wichtigen Herstellung aus Kohle und Schwefel kann man ihn auch durch Erhitzen von Kohle mit Metallsulfiden (Schwefelkies, Zinkblende, Schwefelantimon) erhalten. Auch beim Erhitzen von Tetrachlorkohlenstoff mit Sulfiden oder von Tetrabromkohlenstoff mit Schwefelblumen entsteht neben anderen Produkten Schwefelkohlenstoff, desgleichen bei manchen rein organischen Synthesen..

Bei der trockenen Destillation der Steinkohle bildet sich ebenfalls Schwefelkohlenstoff, dessen Entfernung aus dem Leuchtgas (s. Bd. VII, 96, 571, 575, 576, 585, 591, 596, 597) bzw. aus Benzol (s. Bd. VII, 364) wichtig ist. Durch das E. P. 13466 vom Jahre 1903 wird die Gewinnung des Schwefelkohlenstoffs bei der trockenen Destillation von Kohle geschützt.

Die Bildung von Schwefelkohlenstoff aus schwefelwasserstoffhaltigen Abgasen, indem diese in einer Retorte oder Muffel mit glühender Kohle zusammengebracht werden, will A. ALBERT (*D. R. P.* 306 220) technisch verwerten. Vgl. ferner S. W. PARR, *Ch. Ztrbl.* **1920**, II, 311.

Darstellung. Die gegenwärtige technische Herstellung des Schwefelkohlenstoffs erfolgt durch Leiten von Schwefeldampf über glühende Kohle (Holzkohle, am besten aus Buchenholz, Koks u. s. w.). Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung: $C + 2S = CS_2$ (Dampf) – 26 Cal. Die Bildung findet also unter Wärmebindung statt, und die Ausbeute an Schwefelkohlenstoff hängt insbesondere vom richtigen

Einhalten der Temperatur, die ungefähr 800—900° sein soll (Kirschrotglut), ab; eine niedrigere Temperatur als die genannte, beispielsweise Dunkelrotglut, ebenso auch eine höhere (Hellrotglut) vermindern die Ausbeute. Sie beträgt etwa 88—90 % des verwendeten Schwefels. Der so gewonnene rohe Schwefelkohlenstoff enthält noch 6—10 % Schwefel gelöst, ferner beträchtliche Mengen von Schwefelwasserstoff und geringe Mengen „senföartiger“ Verbindungen. Es ist wesentlich, die Kohle vor der Einwirkung des Schwefels gut auszuglühen, um das Auftreten von Schwefelwasserstoff tunlichst einzuschränken.

Die Art, wie die Erhitzung vorgenommen wird, führt zu einer Unterteilung des genannten allgemeinen Verfahrens. In Europa wird die Erhitzung auf dem gewöhnlichen thermischen Wege vorgenommen, während man nach dem Verfahren des Amerikaners E. R. TAYLOR die Reaktion auf elektrothermischem Wege sich vollziehen läßt. Das elektrothermische Verfahren wird trotz der vielen Vorteile, die es bietet (Bequemlichkeit und Sicherheit), nur in Amerika und auch da nur an einem einzigen Orte (in Cascade Mill bei Penn Jan) ausgeführt.

1. Das gewöhnliche Verfahren.

Jahre hindurch wurden zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff die Apparate von SINGER, PERONCEL oder Konstruktionen ähnlicher Art empfohlen. Die Beschreibung dieser älteren Apparate ist aus den unten angeführten Handbüchern von FERD. FISCHER, MUSPRATT u. a. m. zu entnehmen. Eine recht ausführliche Abhandlung über die technische Herstellung und Raffination des Schwefelkohlenstoffs rührt von J. FARBAKY her (*Z. angew. Ch.* 1894, 225—231). Obwohl die Arbeit nur den Stand der Technik auf diesem Gebiete in der Zeit der Mitte der Neunzigerjahre des 19. Jahrhunderts wiedergibt und in der Hauptsache das Arbeiten mit verbesserten PERONCEL-Retorten bespricht, so ist sie wegen der dort in ausführlicher Weise besprochenen Betriebsergebnisse und der vorkommenden Betriebsstörungen innerhalb einer langen Arbeitsperiode sehr lehrreich.

Die Apparate, welche gegen Ende des vorigen Jahrhunderts (1880) für die Herstellung des reinen Schwefelkohlenstoffs in Marseille benutzt wurden, bestanden aus Schamotteretorten, die zu je 4 in einem Ofen gruppiert waren. Der Schwefel wurde durch ein durch den Deckel und den Doppelboden hindurchgeführtes Rohr eingetragen. In Zalutna (Ungarn) haben sich Retorten aus unglasierter Tonmasse nicht bewährt. Man verwendete daher dort, wie aus den im Jahre 1894 gemachten Angaben von FARBAKY (s. o.) hervorgeht, ähnlich wie vorher in Swozewice bei Krakau, gußeiserne Retorten von elliptischem Querschnitt mit einer Weite von 100:56 cm und einer Höhe von 252 cm. Diese wurden mit einem feuerfesten Futter sehr sorgfältig ausgekleidet, um die Einwirkung des Schwefels auf das Gußeisen tunlichst zu verhindern. Eine solche Retorte hielt im Durchschnitt 8 Monate. Die Einführung des Schwefels erfolgte durch kurze trichterförmige Rohre, die durch seitlich angebrachte Öffnungen hindurchgeführt wurden.

Um die Wende des 19. Jahrhunderts wurden in Deutschland Schamotteretorten verwendet, die gleichfalls zu je 4 in einem Ofen eingebaut waren; diese Retorten waren mit gußeisernen Aufsatzzy lindern versehen. Die Verdichtung der Schwefelkohlenstoffdämpfe erfolgte in schmiedeeisernen, zwecks längerer Haltbarkeit verzinkten Tauchglocken, die in größerer Anzahl in mit Wasser gefüllten flachen Reservoirien aufgestellt wurden. Die Übergangsrohre von Glocke zu Glocke sind mit Tauchverschlüssen versehen (SCHEUER, *Z. angew. Ch.* 1901, 152).

Ferner sei hier die Arbeit von P. VERBECK, Beiträge zur Kenntnis der Darstellung des Schwefelkohlenstoffs (Dissertation, Dresden 1906) genannt.

J. L. C. ECKELT, Berlin, befaßt sich bereits seit Mitte der Siebzigerjahre des vorigen Jahrhunderts mit Verbesserungen zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff. Aus Sicherheitsgründen und, damit die von außen zugeführte Wärme bis in das Innere der Beschickung (Holzkohle und Schwefel) dringen kann, hatte man zur Erzielung einer größeren Produktion eine große Anzahl kleiner Retorten mit einer entsprechenden Anzahl von Vorlagen betrieben. ECKELT vereinigte die kleinen Retorten zu einer großen, wodurch das Verfahren an Wirtschaftlichkeit gewinnt. Das gemeinsame Erhitzen der Kohle mit dem festen Schwefel in einer Retorte führt zur raschen Abnutzung des Retortenmaterials. Deshalb erhitzt

man nach System ECKELT in einer großen Schamotteretorte vorgetrocknete Kohle (Holz-, Braun- oder Steinkohle) durch Generatorgas, vergast getrennt davon in einem zweiten Schacht des Ofens den Schwefel und führt seine Dämpfe von unten

in die Retorte ein. PH. SCHUBERG (*Z. ch. App.* 1, 10) hat im Jahre 1905 das ECKELT-Verfahren ausführlich beschrieben.

Eine Skizze einer neueren Anlage stellt die Abb. 80 dar.

Die in einem Generator *A*, der auch als Druckgasgenerator ausgebildet werden kann, erzeugten Heizgase werden (im Sinne der Pfeilrichtung) nach einem Kanal *a* und durch darüber befindliche Ventile in einen Ofen eingeführt; die Gase wärmen die durch *f* eingeführte Luft und den Gegenstromwärmer *g* vor und gehen in einen U-förmigen Ringkanal durch senkrechte Kanäle aufwärts. Das zugeführte Gas und die vorgewärmte Luft dienen zum Erhitzen einer in bestimmter Weise eingemauerten, stehenden Schamotteretorte *B*.

Als kohlenstofflieferndes Rohmaterial dienen hauptsächlich Holzkohlen, welche in in Schamottezylindern befindlichen Blechzylindern in den Abgaskanälen (neben *g*) vorgeglüht, durch Hebevorrichtungen gehoben und durch *t*, *c*, *s* und *b* in die Retorte *B* gebracht werden.

Der Schwefel kommt in Griesform in einen Trichter *d* und wird durch eine Schnecke in ein Fallrohr *u* zum Vergaser *e* befördert. Dieser ist in einem zweiten Schacht desselben Ofens eingemauert. Der Schwefeldampf geht aus dem Vergaser in das unter ihm befindliche Rohr in die Retorte *B* über und tritt dort mit der glühenden Kohle in Reaktion. Nach Vornahme einer größeren Anzahl von Chargierungen muß man die Retorte *B* „leer brennen“ lassen, die letzten im Vergaser *e* befindlichen Schwefelmengen autarbeiten und den geringen Rest von Kohle durch Herausziehen eines nachher wieder einzusetzenden Raumstutzens (*S* in der Abb. 80) entfernen. Dann öffnet man die oberen Raumstutzen und stößt von den Wänden der Retorte die Kohlenasche (Kieselsäure u. s. w.) ab, da diese als schlechter Wärmeleiter die Wärmezufuhr beeinträchtigen würde. Der in der Retorte *B* gebildete Schwefelkohlenstoff-

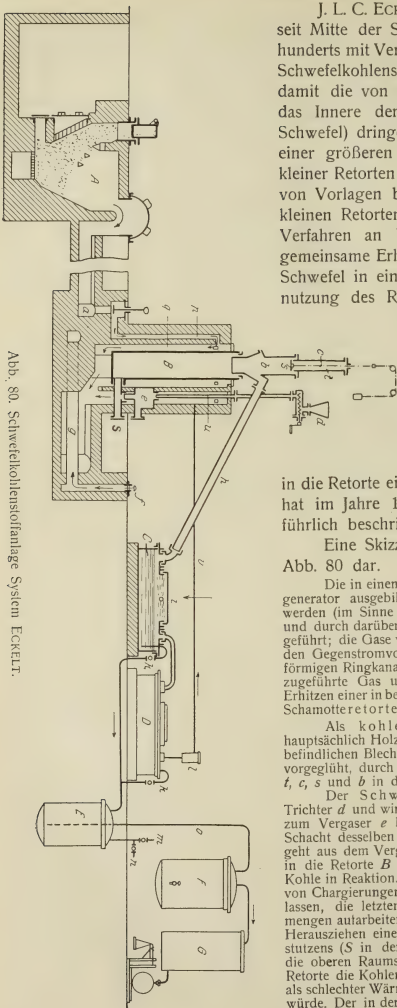


Abb. 80. Schwefelkohlenstoffanlage System ECKELT.

dampf wird verflüssigt (Kühlrohr *h*, Vorlagen *C* und *D*). Die nicht kondensierbaren Gase, darunter auch Kohlenoxysulfid (s. später) (Sicherheitsvorrichtung *l* und *v*) werden verbrannt. Der gewonnene rohe Schwefelkohlenstoff, der durch Wasser (Vorlage *e*) von gebildetem Kohlenoxysulfid größtenteils befreit ist, wird aus den Vorlagen *C* und *D* durch Heber *k* in ein weiteres Gefäß *E* abgelassen und durch *O* nach dem Rektifizierapparat *F* (Kühler *G*) gedrückt. Bei der Rektifikation wird ein großer

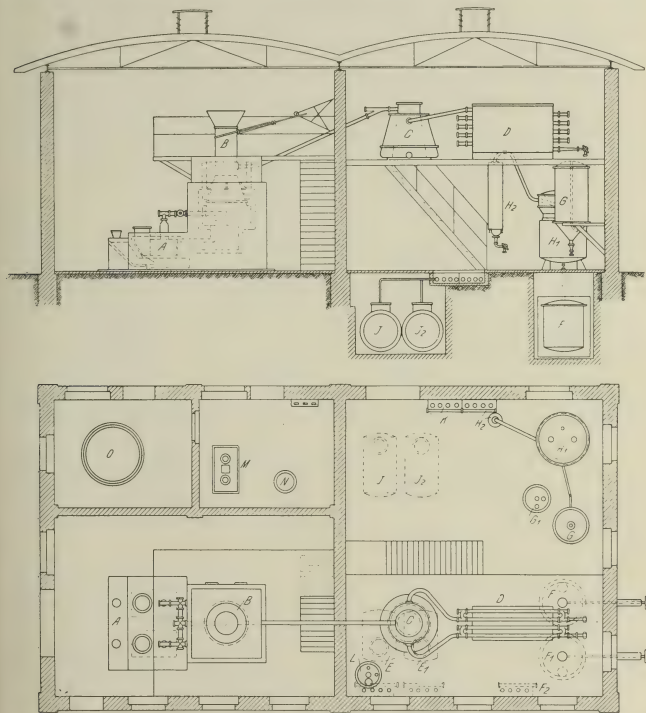


Abb. 81. Schwefelkohlenstoffanlage von PAUL HADAMOWSKY, Berlin. *A* Schwefelvergaser; *B* Retorte (für Holzkohle); *C* Flugstaubreiniger; *D* Röhrenkühler zur Verflüssigung des Schwefelkohlenstoffs; *E* und *F*, Vorlagen; *F* und *F* außerhalb des Gebäudes liegende Rührwerke für die Raffination des Rohschwefelkohlenstoffs (durch Behandeln mit Kalkwasser); *G* und *G*, Abscheider; *H*, und *H*, Fraktionierapparate für den raffinierten Schwefelkohlenstoff; *J* und *J*, Auffanggefäße für Reinschwefelkohlenstoff; *L*, Sicherheitsapparat gegen Rückschlagen des Abgases; *M* und *N* Maschinen zur Herstellung des Schutzgases; *O* Gasbehälter zum Aufbewahren des Schutzgases.

Teil des Schwefelwasserstoffs entfernt. Der Schwefel, der sich aus dem Rohschwefelkohlenstoff im Rektifizierapparat abscheidet, wird durch Erhöhung der Dampftemperatur verflüssigt, in besondere Behälter abgelassen und nach dem Erkalten dem Betriebe wieder zugeführt.

Da es unvermeidlich ist, daß beim Einfüllen der Holzkohle in die Retorte auch eine geringe Menge Luft in diese eindringt, da ferner die Kohle selbst Luft

einschließt, sind, wenn die Temperatur der Schwefelkohlenstoffbildung (Rotglut) überschritten wird, die Bedingungen für die Entstehung von Kohlenoxysulfid (COS) gegeben. Die Bildung dieses Produkts, eines Gases vom $K_p - 50,2^\circ$, tritt nur bei erhöhter Temperatur ein ($\text{CO} + \text{S} = \text{COS}$) und kann auf ein Minimum reduziert werden, wenn man den oberen Teil der Retorte nicht zu heiß werden läßt. Kohlenoxysulfid löst sich in Wasser (1 Tl. H_2O löst bei 20° 0,54 Vol.-T. COS) und wird allmählich von diesem zersetzt. Primär tritt wahrscheinlich Bildung von Thio-kohlensäure ein ($\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CSO}_2\text{H}_2$), und nachher findet deren Zerfall zu Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff statt ($\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$).

An dieser Stelle sei auf die interessanten Versuchsergebnisse von R. MEYER und S. SCHUSTER (*B. 44*, 1931 [1911]) anlässlich einer Studie über pyrogene Umsetzungen des Schwefelkohlenstoffs mit Kohlendioxyd besonders hingewiesen, wobei Kohlenoxyd und Schwefel, Schwefelwasserstoff und Wasserstoff entstehen.

Die ECKELT-Anlagen werden im Durchschnitt mit Leistungen von 500 kg Schwefelkohlenstoff in 24 Stunden für einen Ofen ausgeführt. Bei solchen oder größeren Anlagen verwertet man auch die Endgase des Betriebs, indem man den Schwefelwasserstoff entweder in CLAUS-Öfen (Bd. X, 134 und Bd. I, 381) unter beschränkter Luftzufuhr zu Schwefel und Wasser verbrennt ($\text{H}_2\text{S} + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S}$) oder unter reichlichem Luftzutritt zu Schwefeldioxyd, das man einer angeschlossenen Schwefelsäurefabrik zuführt. Während die Kohlenoxysulfidbildung auf ein Mindestmaß beschränkt werden kann, läßt sich die Schwefelwasserstoffbildung, die in der normalen Reaktionszone stattfindet, nicht vermeiden.

Moderne Schwefelkohlenstoffanlagen arbeiten vielfach unter Verwendung eines Schutzgases (sauerstofffreie bzw. sauerstoffarme Gase). Eine solche Schwefelkohlenstoffanlage nach Plänen von PAUL HADAMOWSKY, Berlin, wird durch Abb. 81 wiedergegeben.

Auch J. L. C. ECKELT hat sich neuerdings mit der Frage des Schutzgases beschäftigt und gefunden, daß beim Durchleiten von Kohlendioxyd durch die Retorte das Ausbringen von Schwefelkohlenstoff gefördert und gleichzeitig der immer auftretende Schwefelwasserstoff nach der Gleichung $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ zerlegt wird, so daß kein Schwefelverlust stattfindet (*D. P. a. E* 26812, IV/12).

2. Das TAYLOR-Verfahren.

TAYLOR nimmt das Erhitzen der Holzkohle in einem elektrischen Ofen (Bd. VIII, 558, 574) vor, dessen Konstruktion aus Abb. 82 ersichtlich ist. Der 12,5 m hohe Ofen besteht aus dem eigentlichen Arbeitsraum oder Herd *c* von 4,88 m Durchmesser, dem Schacht *d* von 2,5 m Durchmesser und dem Dom *e* von 1,75 m Durchmesser. Er ist aus feuerfesten Steinen aufgemauert und von einem starken Eisenmantel *f* umgeben. Stromzuführung erfolgt durch die 4 Elektroden *i*, *k*, *l*, *m*, die in den Schacht durch besondere Verschlußplatten und Stopfbüchsen *4* geführt und gegen den Eisenmantel *f* mit Asbest und Glimmer isoliert sind. Das Innere des Ofenraums ist von mehreren Ringkanälen *r*, *s*, *t*, *u* umgeben, die durch die Öffnungen *6* und *7* mit dem Ofenraum in Verbindung stehen. Durch die Trichter *w* und *x* werden diese Kanäle mit Schwefel gefüllt, so daß ein großer Teil der strahlenden Wärme zum Schmelzen des Schwefels nutzbar gemacht wird. Um die Enden der Elektroden vor allzu starker Hitze zu bewahren, sind besondere Kanäle *v* vorgesehen, welche durch die Trichter *y* ebenfalls mit Schwefel gefüllt werden. Dieser nimmt Wärme auf und läuft geschmolzen direkt in den Arbeitsraum hinein. Die Versorgung der Elektroden mit Bruchstücken von Bogenlichtkohle, welche durch die isolierten Rohre *n* und die Kanäle *o* zugeführt werden, gestattet, die Lebensdauer der teuren Elektroden wesent-

lich zu verlängern. Durch den Strom wird diese stückige Widerstandsmasse auf hohe Temperatur erhitzt und teilt, mit Schwefel selbst nur langsam reagierend, die gebildete Wärme der darüber liegenden, leicht reagierenden Holzkohle mit, mit welcher der ganze Ofenschacht durch q beschickt und stets gefüllt gehalten wird. Die heißen Schwefelkohlenstoffdämpfe steigen empor, geben einen großen Teil ihrer Wärme an die Holzkohle ab, werden durch das Ansatzrohr z abgeleitet und in Kühlern verdichtet. Die Regulierung des Ofens geschieht in einfacher Weise teils durch Variieren der zugefügten Menge Widerstandsmaterial, teils durch den geschmolzenen Schwefel, der bei zu starker Erhitzung in größeren Massen schmilzt, flüssig im Ofenherd emporsteigt, die Elektroden teilweise bedeckt und als Nichtleiter den Stromdurchgang hindert und damit die Temperatur herabsetzt. HABER (*Z. Elektrochem.* **9**, 399 [1903]) hat die Anlage

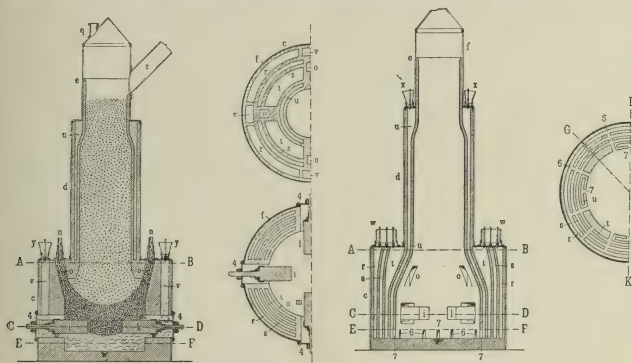


Abb. 82. Schwefelkohlenstoff-Ofen nach TAYLOR.

studiert und ausführlich gargelegt, daß der Betrieb trotz der großen Dimensionen des Ofens keine Gefahren mit sich bringt. Es ist keine Seltenheit, daß ein Ofen 14–17 Monate ununterbrochen in Betrieb gehalten werden kann. Die Tagesproduktion beträgt etwa $4\frac{1}{2}$ t Schwefelkohlenstoff, kann aber leicht auf 11 t gesteigert werden (E. R. TAYLOR, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* **1**, 115 [1902]; **2**, 185 [1902]; *Z. Elektrochem.* **9**, 679 [1903]; *D. R. P.* 150826, 150980, 162629, 172167; *J. Engin. Chem.* **4**, 557 [1912]; *A. P.* 688364, 702117, 706128, 805501, 805502, 871971; F. HILLER in P. ASKENASY, *Einführung in die technische Elektrochemie*, Bd. I, 218, Braunschweig 1910).

Der rohe Schwefelkohlenstoff enthält, wie erwähnt, 6–10 % Schwefel, ziemlich viel Schwefelwasserstoff und geringe Mengen schwefelhaltiger organischer Verbindungen. Zur Reinigung des rohen Schwefelkohlenstoffs wurden die verschiedensten Agenzien empfohlen, von denen sich praktisch das Behandeln mit Kalkwasser, die Destillation wie auch ein mehrmaliges Destillieren über reines Pflanzenfett am besten bewährt hat. Das Fett nimmt dabei die übelriechenden Verunreinigungen auf, wird schwefelhaltig und kennzeichnet sich durch einen sehr widerwärtigen Geruch. Wegen des hartnäckigen Zurückhaltens der Verunreinigungen wird man zur Gewinnung von Öl auf dem Wege der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, abgesehen von physio-

logischen Gründen, auch aus rein technischen Gründen keinen mangelhaft gereinigten Schwefelkohlenstoff verwenden.

Die Reinigung des rohen Schwefelkohlenstoffs erfolgt auch je nach der beabsichtigten Verwendung auf verschiedenem Wege. So berichtet SCHEUER (*Z. angew. Ch.* **1901**, 152), daß für Reblausmittel eine einfache Rektifikation genügt, für die Zwecke der Gummiindustrie meist noch eine Behandlung mit Kalkmilch vorhergehen muß, und wenn der unangenehme Geruch ganz beseitigt werden soll, so ist eine umständlichere Behandlung zum Teil unter Zuhilfenahme von Metallsalzen erforderlich.

Um chemisch reinsten Schwefelkohlenstoff für Laboratoriumszwecke zu erzeugen, wird die Destillation über Quecksilber vorgenommen und das Produkt mit Calciumchlorid getrocknet.

Analytisches. Die Eigenschaft des Schwefelkohlenstoffs, sich bei längerem Lagern zu zersetzen, bringt es mit sich, daß auch der reinste Schwefelkohlenstoff des Handels Spuren von Schwefel enthält.

Prüfung auf Reinheit (vgl. insbesondere E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 2. Aufl., 1912, S. 61f.). Die Prüfung auf nichtflüchtige Verunreinigungen wird durch Verdunstenlassen von 50 *ccm* Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade und Wägung des Rückstandes vorgenommen. Handelssorten, die einen besonderen Anspruch auf Reinheit machen, sollen nur eine Spur Schwefel hinterlassen. Ferner dürfen solche Handelssorten beim Schütteln einer Probe von ungefähr 10 *ccm* mit Bleicarbonat letzteres nicht bräunen (Abwesenheit von Schwefelwasserstoff). Werden 2 *ccm* Schwefelkohlenstoff in einem trockenen Glase mit einem Tröpfchen blanken, metallischen Quecksilbers geschüttelt, so darf sich das letztere nicht mit einer dunklen, pulverigen Haut überziehen (Abwesenheit von fremden organischen Schwefelverbindungen bzw. von gelöstem Schwefel). Beim Schütteln von 10 *ccm* CS_2 mit 5 *ccm* Wasser darf die wässrige Lösung blaues Lackmuspapier weder röten noch entfärben (Abwesenheit von Schwefelsäure und schwefliger Säure). Besondere Kriterien der Reinheit sind Siedepunkt und spezifisches Gewicht. Farbe und Geruch der Handelsprobe sind stets zu berücksichtigen.

Der übliche Nachweis des Schwefelkohlenstoffs besteht in der Überführung des Schwefelkohlenstoffs in das Cuproxanthogenat. Man erwärmt die Probe mit alkoholischer Kalilauge, säuert mit Essigsäure an und verdünnt mit der gleichen Menge Wasser. Auf Zusatz von Kupfersulfatlösung entsteht dann entweder sofort ein gelber Niederschlag von Cuproxanthogenat oder vor diesem zunächst ein dunkler, braunschwarzer Niederschlag, der aus einem Gemenge von Thiocarbonaten des Kupfers, Schwefelkupfer, Kupfermercaptid und anderen Verbindungen bestehen soll.

Schwefelkohlenstoff reagiert mit Ammoniak unter Bildung von Rhodan- und Schwefelammonium: $CS_2 + 2 NH_3 \rightarrow NH_4CNS + H_2S$. Es können daher die Bleisulfid- und die Eisenrhodanidreaktion zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff herangezogen werden. Mit Phenylhydrazin verbindet sich Schwefelkohlenstoff allmählich zu phenylsulfoacabazinsaurem Phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CS \cdot S \cdot N_2H_4 \cdot C_6H_5$ vom Schmelzp. 97°, das zum Nachweis empfohlen wird. Nachweis durch Triäthylphosphin s. A. W. HOFMANN, *B.* **13**, 1735. Nachweis mikrochemisch als Dithiomercurisalz s. G. DENIGÈS, *Bl.* **[4]** **17**, 359.

Erwähnt sei, daß der geringe Schwefelkohlenstoffgehalt (0,1–0,2%) des Reinbenzols bei manchen analytischen Bestimmungen Fehler (Erhöhung der Verseifungszahl) veranlassen kann (WEGER, *Ch. Ztrbl.* **1909**, I, 1278). Von größerer Wichtigkeit ist aber der Nachweis der Verbindung in Motorbetriebsstoffen, also in Handelsbenzolen und -benzinen und Gemischen dieser mit Alkohol u. s. w., weil das bei der Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs entstehende Schwefeldioxyd die feineren Apparateile, Ventile, Zündkerzen u. s. w. korrodiert. Zum Nachweis verwendet man dann den bis 60° siedenden Vorlauf des Betriebsstoffs, nachdem man ev. wasserlösliche Bestandteile herausgewaschen hat. Außer den angegebenen Reaktionen dienen folgende zum Nachweis. Man stellt durch Zusatz von etwas alkoholischer Kalilauge Kaliumxanthogenat her und gibt dann alkoholische, ammoniakalische Nickelchloridlösung hinzu. Es tritt eine braunrote Färbung ein (FORMÁNEK, Benzin und Benzinersatzstoffe, 1918).

Nachweis in extrahierten Ölen s. M. CUSSON, *Ann. des Falsifications* **2**, 409 [1909]; MILLIAU, *C. r.* **153**, 1021 [1912]; KNORR, *Ch. Ztrbl.* **1912**, II, 63; UTZ, *Farben Ztg.* **19**, 698 [1914].

Nachweis in Tetrachlorkohlenstoff s. d.

Einzelheiten über den Nachweis von Schwefelkohlenstoff s. ROSENTHALER, *Der Nachweis organischer Verbindungen*, Die Chemische Analyse, Bd. XIX/XX, S. 645.

Die quantitative Bestimmung von Reinschwefelkohlenstoff ist überflüssig. Im Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, extrahierten Ölen u. s. w. bestimmt man die Verbindung nach der „Xanthogenatmethode“, indem man mit alkoholischem Kalium xanthogensaures Kalium herstellt und die nach der Gleichung:

$2CuSO_4 + 4C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot SK = 2C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot SCu + C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5 + 2K_2SO_4$ erforderliche Menge Kupfersulfat titrimetrisch feststellt (MACAGNO, *G.* **10**, 488; HEFNER und CARPENTER, *The Analyst* **8**, 37).

50 g des zu untersuchenden Benzols werden mit 50 g alkoholischer Kalilauge (hergestellt durch Lösen von 11 g Kaliumhydroxyd in 90 g absolutem Alkohol) gemischt und bei Zimmertemperatur einige Stunden der Einwirkung überlassen. Dann werden etwa 100 *ccm* Wasser zugesetzt, nach einigem

Schütteln die wässrige Lauge vom Benzol getrennt und letzteres noch einigemal mit Wasser gewaschen. Die wässrigen Flüssigkeiten werden vereinigt. Das aus dem Schwefelkohlenstoff entstandene Kaliumxanthogenat wird in der Lösung oder einem aliquoten Teil derselben durch Titrieren mit einer Kupfersulfatlösung bestimmt, die 12,5 g kristallisiertes Kupfersulfat im l enthält. Die Xanthogenatlösung wird mit Essigsäure neutralisiert, und es wird so lange Kupferlösung zugesetzt, bis ein mit dem Glasstab herausgenommener Tropfen, auf Filtrierpapier gebracht, mit einem daneben gebrachten Tropfen Ferrocyanalkümlösung eine rote Färbung an der Berührungsstelle entstehen läßt. Besonders zu beachten ist, daß die angegebene Menge Kalilauge bis zu einem Gehalt von 5% Schwefelkohlenstoff im Benzol ausreicht. Sind Benzolvorläufe zu untersuchen, die mehr als 5% Schwefelkohlenstoff enthalten, so muß die Menge der alkoholischen Kalilauge entsprechend vergrößert oder die abzuwägende Menge des Benzols verkleinert werden.

Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in Benzol s. u. a.: GOLDBERG, *Ch. Ztrbl.* 1899, I, 544; SCHWALBE, ebenda 1905, I, 1114; STAVORINUS, ebenda 1906, I, 705; E. S. JOHNSON, ebenda 1906, II, 1283; BAY, ebenda 1908, I, 1213; ELLERTON, ebenda 1912, I, 1518; M. RAGG, ebenda 1908, II, 772. Besonderes Interesse beansprucht die von F. FRANK (*Ch. Ind.* 1901, 262) angeführte Vorschrift zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in Handelsbenzolen.

Weitere Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs s. SCHMITZ-DUMONT, *Ch. Ztg.* 21, 487, 510; GOLDBERG, *Z. angew. Ch.* 12, 75 und A. STOCK und SEELIG, *Ch. Ztrbl.* 1919, II, 812; vgl. A. STOCK und W. OTTMANN, *B.* 52, 681 [1919].

Verwendung. Schwefelkohlenstoff dient in erster Linie zur Herstellung von Viscose (Bd. VII, 332). Ihre Bildung kann zur Befreiung des Leuchtgases von Schwefelkohlenstoff benutzt werden (Athionverfahren von KNOEVENAGEL, REIS und KUCKUK, Bd. VII, 596). Als ausgezeichnetes Lösungsmittel braucht man Schwefelkohlenstoff zur Extraktion von Ölen, Fetten und Harzen. Olivenöl wird z. B. in Italien zum Teil mittels Schwefelkohlenstoffs gewonnen („Sulfuröl“ s. Bd. V, 408). Trichloräthylen und andere nicht feuergefährliche Lösungsmittel kommen dort als Extraktionsmittel nicht in Frage, weil sie höher im Preis stehen als Schwefelkohlenstoff, den viele der Sulfuröl erzeugenden Firmen an Ort und Stelle selbst fabrizieren. In Mittel- und Süditalien dürfte der durchschnittliche Jahresverbrauch an Schwefelkohlenstoff etwa 2500–3000 t betragen (A. KUCKHOFF, *Seifens.* 48, 310 [1920/21]). Auch Schwefel wird aus verbrauchter Gasmasse mit Schwefelkohlenstoff extrahiert (Bd. III, 614). Man braucht ihn ferner zur Kaltvulkanisation von Kautschuk (Bd. VI, 703) und zur Herstellung von Kautschuk- und Guttaperchakitten und -lösungen (Bd. VII, 15, 22). Er ist das Ausgangsmaterial für eine Anzahl chemischer Verbindungen, wie besonders Tetrachlorkohlenstoff (s. d. und Bd. III, 473, 475), Thioharnstoff (Diphenylthioharnstoff, Bd. V, 394), Rhodanverbindungen (Bd. III, 622 und Bd. IX, 494) und Kaliumxanthogenat, das gelegentlich als Reduktionsmittel gebraucht wird und zur Schädlingsbekämpfung dienen kann. Schwefelkohlenstoff dient selbst auch zur Schädlingsbekämpfung (Bd. X, 57; *Ch. Ztrbl.* 1915, II, 417, 796; 1920 II, 575; 1919, III, 626; 1911, II, 476, 895). Mit ihm behandelter Boden gibt in manchen Fällen höhere Erträge (F. NOBBE und L. RICHTER, *Ch. Ztrbl.* 1905, I, 116; J. N. SIRKER, ebenda 1910, I, 561; H. WILFAHRTH, ebenda 1906, I, 492); er erhöht auch manchmal die Keimkraft von Samen (B. FINZI, *Ch. Ztrbl.* 1912, I, 515; J. BOKORNY, ebenda 1913, I, 1825). Über die Erzeugung von Kälte mittels Schwefelkohlenstoffs s. Bd. VI, 633, 626.

Für die Lagerung von Schwefelkohlenstoff gelten die allgemeinen Grundsätze für die Lagerung „feuergefährlicher Flüssigkeiten“ (Bd. V, 458; vgl. u. a. auch Autotechnik 9, 7). Da Schwefelkohlenstoff in sehr hohem Grade elektrisch erregbar ist, so sind als besondere Vorsichtsmaßregeln zu empfehlen: alle Apparate und Röhren mit guter Erdung aus Kupfer zu versehen und beim Abfüllen Trichter aus Glas, Steinzeug, Porzellan oder besser aus geerdetem weichen Metall zu verwenden (vgl. *Ch. Ztrbl.* 1907, II, 954, 1666; 1908, I, 1217; v. SCHWARTZ, Handbuch zur Erkennung, Beurteilung und Verhütung der Feuer- und Explosionsgefahr chemisch-technischer Stoffe und Betriebsanlagen 1902, 308; Jahresbericht der kgl. Preussischen Regierungs- und Gewerbeberäte 1903. *Ch. Ztg.* 28, 813 [1904]).

Schwefelkohlenstoff wird in Eisenfässern befördert, für Großbezüge kommen Kesselwagen in Betracht. Alle Gefäße dürfen nur mit 90% ihres Literinhalts gefüllt werden (Privatmitteilung der chemischen Fabrik Dr. EMIL JACOB, Kreuznach).

Wirtschaftliches. Im Jahre 1914 gab es in Deutschland vier Schwefelkohlenstoffabriken. In den Handel kommt, wie bereits hervorgehoben, „reiner“ Schwefelkohlenstoff; je nach dem Reinheitsgrad unterscheidet man hauptsächlich: I. Schwefelkohlenstoff reinst (Carbonium sulfuratum puriss.

pro analysi); 2. Schwefelkohlenstoff gereinigt, frei von übelriechenden Bestandteilen (Carboneum sulfuratum rectificatiss. Ph. Germ. V); 3. Schwefelkohlenstoff technisch (Carboneum sulfuratum venale).

„Abfallschwefelkohlenstoff“ ist seltener als Handelsprodukt erhältlich und findet wegen seines Gehalts an Kohlenwasserstoffen (deren Entstehungsweise vielleicht auf eine — ähnlich wie die in Bd. VIII, 38 und 82 angeführte — Reaktion zwischen CS_2 und H_2S zurückgeführt werden könnte) eine sehr beschränkte Verwendung.

Aus folgender Tabelle sind die schwankenden Preise für Schwefelkohlenstoff im Laufe des letzten Jahrzehnts zu entnehmen. Die geringen Preisunterschiede zwischen technischem und gereinigtem Schwefelkohlenstoff deuten schon darauf hin, daß sich auch das technische Produkt durch besondere Reinheit auszeichnet.

Schwefelkohlenstoff	Preis pro kg in M.				
	1911	1914	1917	1920	1921
Technisch . . .	0,60	0,60	2,20	20,0	16,0
Gereinigt . . .	0,70	0,70–1,20	2,70	22,0	18,0
Reinst . . .	1,70	1,70–3,50	4,40	28,0	24,0

Der Marktpreis für Schwefelkohlenstoff hat auch in früheren Jahrzehnten, beispielsweise zwischen 1870 bis 1900, sehr gewechselt. Von wesentlichem Einfluß auf ihn ist naturgemäß der Preis des Schwefels. Nach Angaben von SCHEUER (1901) kosteten 100 kg Schwefelkohlenstoff im Jahre 1888 in Marseille 40 Fr., 1889 am Rhein 25 M., später nur 24 M. und im Jahre 1897 in Berlin 27 M. und zu Beginn des 20. Jahrhunderts 20–22 M.

Literatur: ASKENASY, Einführung in die technische Elektrochemie. 1910, Bd. I (Elektrothermie), S. 219. — DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie. 1892. — DAMMER, Handbuch der chemischen Technologie. 1895. — DAMMER, Chemische Technologie der Neuzeit. — FERD. FISCHER, Handbuch der chemischen Technologie. 1900, Bd. I, S. 382. — MARGOSCHES, Die Viscose. 1906, S. 9. — MUSPRATT, Technische Chemie. 1900. B. M. Margosches.

Schwefelleber s. Schwefelwasserstoff, Bd. X, 323. Natriumschwefelleber wird aus Natriumcarbonat und Schwefel nach der Bd. X, 325 beschriebenen Methode hergestellt und besteht der Hauptsache nach aus Natriumtrisulfid (Bd. VIII, 465) und Natriumthiosulfat. Ullmann.

Schwefelsäure, H_2SO_4 , welche im wasserfreien Zustande allgemein als Monohydrat bezeichnet wird, ist eine farblose, wasserhelle, ölarartige Flüssigkeit, welche bei etwa 0° zu großen krystallinischen Blättern vom *Schmelzpt.* $10,5^\circ$ erstarrt. D_4^{20} 1,8384. Kp_{760} beginnend bei 290° , ansteigend auf 338° . Bei diesen Temperaturen tritt eine geringe Dissoziation ein, wobei ein Gemisch von Monohydrat, Anhydrid und Wasser übergeht. Diese scheint schon bei gewöhnlicher Temperatur einzusetzen, da hierbei reines Monohydrat schon, wenn auch kaum merkbar, zu rauchen beginnt und bei 30 – 40° schon deutlich raucht. In dampfförmigem Zustande ist die Schwefelsäure, wie sich aus der D_{440} , welche zu 1,74 gefunden gegen 1,693 berechnet, ergibt, völlig in H_2O und SO_3 dissoziiert, da für H_2SO_4 im Dampfzustande theoretisch D_{440} 3,386 erforderlich wäre. Leitet man Schwefelsäuredämpfe durch stark glühende, mit Porzellanstückchen gefüllte Porzellan- oder Platinröhren, so erfolgt eine Zersetzung in Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser, auf welches Verhalten CL. WINKLER seine historische Methode zur Gewinnung eines stöchiometrischen Gemisches von SO_2 und O für Schwefelsäureanhydridarstellung (s. S. 283) gegründet hat.

Durch den elektrischen Strom wird Schwefelsäure unter gewöhnlichen Verhältnissen in Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff zerlegt. In verdünnter Schwefelsäure tritt nur eine Wasserzersetzung ein.

Bildungswärme von 98 kg H_2SO_4 aus:

	W. E. flüssig	W. E. in verdünnten Lösungen
SO_2, O, H_2O	54000	72000
S, O_3, H_2O	124000	141000
S, O_4, H_2	193000	210000

Neutralisationswärme. 1 g-Mol. H_2SO_4 und 2 g-Mol. $NaOH$ in Gegenwart von 400 Mol. Wasser: 31380 g-Cal.

Das Handelsmonohydrat besitzt gewöhnlich einen Gehalt von 97,8–99,0%, im Durchschnitt 98,3% H_2SO_4 vom Kp 338° (MARRIGNAC), bei welcher Temperatur auch eine Säure von 98,3% H_2SO_4 übergeht, eine Konzentration, welche gegenüber jeder andern charakteristische Eigenschaften besitzt. Eine Übersicht über diese Verhältnisse sowie die Eigenschaften von Schwefelsäuren verschiedener Konzentrationen einschließlich der rauchenden, Schwefelsäureanhydrid enthaltenden Schwefelsäure (Oleum) gibt in anschaulicher Weise die Kurventabelle (Abb. 83) von KNIETSCH (B. 34, 4089 [1901]). Daraus ist ersichtlich, daß bei der genannten Konzentration eine ganze Reihe von Eigenschaftsänderungen stattfindet. Die Siedepunktkurve bildet eine scharfe Spitze, die dadurch charakterisiert ist, daß links von ihr Wasser bzw. verdünnte Schwefelsäure so lange destilliert, bis die kritische Konzentration von 98 $\frac{1}{3}$ % erreicht ist, worauf diese Säure konstant in gleicher Konzentration bei 330°

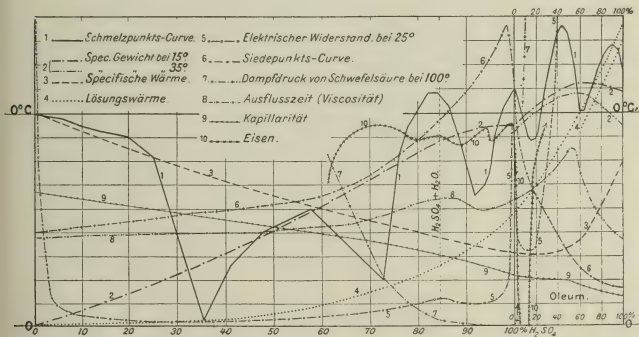


Abb. 83. Graphische Darstellung der Eigenschaften von Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen nach KNIETSCH.

wie ein einheitlicher Körper überdestilliert. Aus allen Konzentrationen rechts von dieser Spitze destilliert dagegen SO_3 so lange ab, bis wieder die gleiche Konzentration von 98 $\frac{1}{3}$ % H_2SO_4 erreicht ist. Für die Siedepunkte von Schwefelsäuren verschiedener Konzentrationen stellte LUNGE nachfolgende im Auszug gegebene Tabelle auf.

% H_2SO_4	$Kp_{720-730}$	% H_2SO_4	Kp_{730}	% H_2SO_4	Kp_{725}	% H_2SO_4	Kp
5	101°	60	141,5°	72	174,5°	84	227°
20	105°	62,5	147°	74	180,5°	88	251°
30	108°	65	153,5°	76	189,0°	90	262,5°
40	115°	67,5	161°	78	199,0°	92	274,5°
50	124°	70	170°	80	207°	95	295,0°

Die Dampfspannung (bei 100° im Vakuum gemessen) zeigt bei genannter kritischer Konzentration ein Minimum, das sogar mit gewöhnlichen Mitteln überhaupt nicht mehr nachweisbar ist. Für konzentriertere Schwefelsäure stellten KNIETSCH (l. c.) und für verdünntere BRIGGS (J. Ch. I. 1903, 1275) und SOREL (s. LUNGES Handbuch 344) Tabellen auf.

Der elektrische Widerstand beginnt im Kurvenbild in der Nähe der bedeutenden Konzentrationsspitze plötzlich zu wachsen und einem bei Monohydrat liegenden Maximum mit auffallender Geschwindigkeit zuzueilen. Hiermit steht in gewissem Zusammenhange die Angreifbarkeit des Eisens, was für die Haltbarkeit der Apparate von höchster Wichtigkeit ist (s. auch Verhalten zu Eisen). Über das heftige Absorptionsvermögen für Schwefelsäureanhydrid bei dieser kritischen Konzentration (98,3%) s. Kontaktverfahren, Bd. X, 290, 295.

Volumgewichte von Schwefelsäure nach LUNGE.

Vol.-Gew. bei 15° 40 (luft- leerer Raum)	Grad Bé.	100 Gew.-T. entsprechen		1 l enthält kg		Vol.-Gew. bei 15° 40 (luft- leerer Raum)	Grad Bé.	100 Gew.-T. entsprechen		1 l enthält kg	
		% SO ₃	% H ₂ SO ₄	SO ₃	H ₂ SO ₄			% SO ₃	% H ₂ SO ₄	SO ₃	H ₂ SO ₄
1,010	1,4	1,28	1,57	0,013	0,016	1,530	50,0	51,04	62,53	0,781	0,957
1,020	2,7	2,47	3,03	0,025	0,031	1,535	50,3	51,43	63,00	0,789	0,967
1,035	4,7	4,27	5,23	0,044	0,054	1,540	50,6	51,78	63,43	0,797	0,977
1,045	6,0	5,45	6,67	0,057	0,071	1,545	50,9	52,12	63,85	0,805	0,987
1,055	7,4	6,59	8,07	0,070	0,085	1,550	51,2	52,46	64,26	0,813	0,996
1,065	8,7	7,73	9,47	0,082	0,102	1,560	51,8	53,22	65,20	0,830	1,017
1,075	10,0	8,90	10,90	0,096	0,117	1,570	52,4	53,95	66,09	0,847	1,038
1,085	11,2	10,04	12,30	0,109	0,133	1,575	52,7	54,32	66,53	0,856	1,048
1,095	12,4	11,16	13,67	0,122	0,150	1,580	53,0	54,65	66,95	0,864	1,058
1,105	13,6	12,27	15,03	0,136	0,166	1,585	53,3	55,03	67,40	0,872	1,068
1,115	14,9	13,36	16,36	0,149	0,183	1,590	53,6	55,37	67,83	0,880	1,078
1,125	16,0	14,42	17,66	0,162	0,199	1,595	53,9	55,73	68,26	0,889	1,089
1,135	17,1	15,48	18,96	0,176	0,215	1,600	54,1	56,09	68,70	0,897	1,099
1,145	18,3	16,54	20,26	0,189	0,231	1,605	54,4	56,44	69,13	0,906	1,110
1,155	19,3	17,59	21,55	0,203	0,248	1,610	54,7	56,79	69,56	0,914	1,120
1,165	20,3	18,64	22,83	0,217	0,266	1,620	55,2	57,49	70,24	0,931	1,141
1,175	21,4	19,69	24,12	0,231	0,283	1,630	55,8	58,18	71,27	0,948	1,162
1,185	22,5	20,73	25,40	0,246	0,301	1,640	56,3	58,88	72,12	0,966	1,182
1,195	23,5	21,78	26,68	0,260	0,319	1,650	56,9	59,57	72,96	0,983	1,204
1,205	24,5	22,82	27,95	0,275	0,337	1,660	57,4	60,26	73,81	1,000	1,225
1,220	26,0	24,36	29,84	0,297	0,364	1,670	57,9	60,95	74,66	1,017	1,246
1,230	26,9	25,39	31,11	0,312	0,382	1,680	58,4	61,63	75,50	1,035	1,268
1,240	27,9	26,35	32,28	0,327	0,400	1,690	58,9	62,29	76,38	1,053	1,289
1,250	28,8	27,29	33,43	0,341	0,418	1,700	59,5	63,00	77,17	1,071	1,312
1,260	29,7	28,22	34,57	0,356	0,435	1,710	60,0	63,70	78,04	1,089	1,334
1,270	30,6	29,15	35,71	0,370	0,454	1,720	60,4	64,43	78,92	1,108	1,357
1,280	31,5	30,10	36,87	0,385	0,472	1,730	60,9	65,14	79,80	1,127	1,381
1,290	32,4	31,04	38,03	0,400	0,490	1,740	61,4	65,86	80,68	1,146	1,404
1,300	33,3	31,99	39,19	0,416	0,510	1,750	61,8	66,58	81,56	1,165	1,427
1,310	34,2	32,94	40,35	0,432	0,529	1,760	62,3	67,30	82,44	1,185	1,451
1,320	35,0	33,88	41,50	0,447	0,548	1,770	62,8	68,17	83,51	1,207	1,478
1,330	35,8	34,80	42,66	0,462	0,567	1,780	63,2	68,98	84,50	1,228	1,504
1,340	36,6	35,71	43,74	0,479	0,586	1,790	63,7	69,96	85,70	1,252	1,534
1,350	37,4	36,58	44,82	0,494	0,605	1,800	64,2	70,96	86,92	1,277	1,565
1,360	38,2	37,45	45,88	0,509	0,624	1,805	64,4	71,50	87,60	1,291	1,581
1,370	39,0	38,32	46,94	0,525	0,643	1,810	64,6	72,08	88,30	1,305	1,598
1,380	39,8	39,18	48,00	0,541	0,662	1,815	64,8	72,96	89,16	1,322	1,618
1,390	40,5	40,05	49,06	0,557	0,682	1,820	65,0	73,51	90,05	1,338	1,639
1,400	41,2	40,91	50,11	0,573	0,702	1,824	65,2	74,12	90,80	1,352	1,656
1,410	42,0	41,76	51,15	0,589	0,721	1,826	65,3	74,49	91,25	1,360	1,666
1,420	42,7	42,57	52,15	0,604	0,740	1,828	65,4	74,86	91,70	1,368	1,676
1,430	43,4	43,36	53,11	0,620	0,759	1,831	65,5	75,46	92,43	1,382	1,692
1,440	44,1	44,14	54,07	0,636	0,779	1,833	65,6	75,89	92,97	1,391	1,704
1,450	44,8	44,92	55,03	0,651	0,798	1,835	65,7	76,38	93,56	1,402	1,717
1,460	45,4	45,69	55,97	0,667	0,817	1,838	65,8	77,23	94,60	1,419	1,739
1,470	46,1	46,45	56,90	0,683	0,837	1,840	65,9	78,04	95,60	1,436	1,759
1,480	46,8	47,21	57,83	0,699	0,856	1,841	—	78,69	96,38	1,448	1,774
1,490	47,4	47,95	58,74	0,715	0,876	1,841	—	80,16	98,20	1,476	1,808
1,495	47,8	48,34	59,22	0,723	0,885	1,840	—	80,59	98,72	1,483	1,816
1,500	48,1	48,73	59,70	0,731	0,896	1,840	—	80,59	98,72	1,483	1,816
1,510	48,7	49,51	60,65	0,748	0,916	1,839	—	80,63	98,77	1,484	1,817
1,520	49,4	50,28	61,59	0,764	0,936	1,839	—	80,93	99,12	1,488	1,823
1,525	49,7	50,66	62,06	0,773	0,946	1,838	—	81,08	99,31	1,490	1,826

Das spezifische Gewicht höchster Konzentrationen der Schwefelsäure ist im kritischen Punkt das höchste. Er weist also die größte Kontraktion der Schwefelsäure auf. Die mit dem variierenden Wassergehalt erfolgende Veränderlichkeit des *spez. Gew.* der Schwefelsäure benutzt man zu ihrer raschen Gehaltsbestimmung mittels Aräometer (s. Bd. I, 556).

In England sind solche nach TWADDELL in Gebrauch, bei denen jeder Grad einem Unterschied von 0,005 im *spez. Gew.* entspricht. $1^\circ \text{TWADDELL} = (D-1) \times 200$; z. B. Schwefelsäure von $D\ 1,840$ ist nach der Formel $(1,840-1) \times 200 = 168^\circ \text{TWADDELL}$. Im übrigen Europa und in Amerika benutzt man Aräometer nach BAUMÉ (s. auch *Z. angew. Ch.* 1890, 132). *Konz.* Schwefelsäure entspricht einer Aräometeranzeige von 66°Bé . Die geringen Verschiedenheiten im *spez. Gew.* bei höchst *konz.* Schwefelsäure sind die Ursache großer Ungenauigkeiten der Aräometer. So entspricht eine Aräometeranzeige von 66°Bé einer Schwefelsäure von 93–98% H_2SO_4 . Andererseits wird das *spez. Gew.* durch die in der Handelsäure gelösten Verunreinigungen in geringem Grad erhöht gegenüber reiner Schwefelsäure. Es sind Bestrebungen im Gange, durch Aräometer mit *Spez.-Gew.*- oder *%-Gehalts*-Angaben die BAUMÉ-Spindeln zu ersetzen, ohne daß die letzteren bisher verdrängt werden konnten.

Um bei beliebigen Temperaturen ablesen zu können, benutzt man Temperatur-Korrektortabellen (s. LUNGE Handbuch). An Verunreinigungen sind in der technischen Schwefelsäure von Blei-, Arsen-, Eisen- und Aluminiumverbindungen gewöhnlich so geringe Mengen vorhanden, daß sie das *spez. Gew.* nicht wesentlich beeinflussen. Durch Pyritstaub, Zersetzung von Gloverfüllungen, unachtsame Dichtung von Leckagen mit Ton können, allerdings in seltenen Fällen, so große Mengen von derartigen Verbindungen in die Schwefelsäure gelangen, daß sie das *spez. Gew.* erhöhen, ebenso wie Natriumsulfatmengen, welche durch unachtsame Arbeit mit Salpeter in die Kammerensäure geraten. Die geringen vorkommenden Mengen schwefliger und salpetriger Säure beeinflussen das *spez. Gew.* nicht; nur die zum Glover geleitete Nitrose enthält so viel Stickoxydverbindungen, daß sie das *spez. Gew.* erhöhen. Um genauere Ablesungen für hochkonzentrierte Schwefelsäure zu ermöglichen werden für diese Spindeln benutzt, bei denen die Grade von $60-66^\circ \text{Bé}$ weit auseinandergezogen und in $1/10^\circ$ geteilt sind. Bei den geringen Differenzen der hochprozentigen Säuren des Handels wirken alle in diesen enthaltenen Verunreinigungen zusammen, um das *spez. Gew.* zu beeinflussen, so daß die Spindelung meist einen wesentlich zu hohen Schwefelsäuregehalt ergibt. Deshalb kann man bei Schwefelsäuren über 90% H_2SO_4 die Bestimmung mittels *Bé*-Spindel nur für interne Betriebszwecke verwenden, während der Verkauf stets auf Grund von Analysen stattfindet.

Schmelzpunkte und Gefrierpunkte von Schwefelsäuren s. LUNGE, *B.* 14, 2649 [1881]; KNIETSCH, *B.* 34, 4100 [1901]; ferner s. auch *C. r.* 157, 221 [1913]. Unter „Schmelzpunkt“ versteht KNIETSCH diejenige Temperatur, bei welcher die abgekühlte Säure, in der die Krystallbildung angefangen hat, konstant bleibt, wenn man sie aus dem Kühlbad herausnimmt, bis die Erstarrung beendet ist. Nachstehend derartige von KNIETSCH für Schwefelsäure und Oleum (rauchende Schwefelsäure) ermittelte Werte.

Schwefelsäure						Oleum	
Prozent Gesamt-SO ₃	% H ₂ SO ₄	Schmelzp.	Prozent Gesamt-SO ₃	% H ₂ SO ₄	Schmelzp.	% SO ₃ frei	Schmelzp.
1	1,22	-0,6	70	85,75	+40,0	5	+3,5
5	6,12	-2,7	71	86,97	-1,0	10	-4,8
10	12,25	-6,7	72	88,20	-7,2	15	-11,2
15	18,37	-9,3	73	89,42	-16,2	20	-11,0
20	24,50	-17,1	74	90,65	-25,0	25	-0,6
61	74,72	-40,0	75	91,87	-34,0	30	+15,0
62	71,95	-20,0	76	93,10	-32,0	40	+33,8
63	77,17	-11,5	77	94,80	-28,2	50	+28,5
64	78,40	-4,8	78	95,00	-16,5	60	+0,7
65	79,60	-4,2	79	96,77	-5,2	65	+9,0
66	80,85	-1,2	80	98,00	+3,0	75	+17,2
67	82,07	+8,0	81	99,25	+7,0	85	+33,0
68	83,39	+8,0	81,63	100,00	+10,0	95	+36,0
69	84,32	+7,0				100	+40,0

des frisch hergestellten noch nicht polymerisierten Oleums

Entsprechend zeigt die Schmelzpunktkurve S. 193 für frisch hergestelltes 100%iges SO_3 , das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, einen Schmelzpunkt von $17,7^\circ$ und erreicht mit 27° ein erstes Maximum bei einem Gehalt von 85% SO_3 . Bei weiter fallendem SO_3 -Gehalt erniedrigt sich der Schmelzpunkt auf $0-2^\circ$, erreicht bei Oleum von 60–65% Gehalt SO_3 ein Maximum und ein zweites bei etwa 45–50% Gehalt bei 36° (Pyroschwefelsäure = $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$). Dieses letztere Maximum weist eine Analogie mit der Viscosität auf.

Bemerkenswert ist das Schmelzpunktminimum von -12° in seiner Analogie mit der elektrischen Leitfähigkeit und der Angreifbarkeit für Metalle.

Spezifische Wärme von Schwefelsäure.

Auszug aus der Tabelle von BODE
(Z. angew. Ch. 1889, 244).

Spez. Gew.	Spezifische Wärme	Spez. Gew.	Spezifische Wärme
1,842	0,3315	1,383	0,60
1,711	0,41	1,263	0,73
1,530	0,49	1,037	0,95

Die für *konz.* Schwefelsäure und für Oleum ermittelte Kurve der spezifischen Wärmen (s. Tabelle S. 193) fällt mit der Konzentration bis zu einem Gehalt von 20% SO_3 , worauf sie wieder bis zu einem Gehalt von 100% SO_3 zur Höhe von 0,77 ansteigt. Nachstehend einige der direkt von KNIETSCHE ermittelten Werte.

Gesamt- SO_3	Freies SO_3	Spezifische Wärme	Gesamt- SO_3	Freies SO_3	Spezifische Wärme
80	—	0,3574	94	67,34	0,455
84	12,89	0,340	98	89,12	0,650
90	45,56	0,360	100	100,00	0,770

Chemisches Verhalten. Auf Metalloide ist verdünnte Schwefelsäure ohne Einwirkung. Durch Kohle wird konzentriertere

Schwefelsäure bei 100–150° unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd zersetzt, durch Phosphor unter Abscheidung von Schwefel. Beim Kochen mit Schwefel bildet sich Schwefeldioxyd.

Auf die Metalle der Natrium-, Magnesium- und Aluminiumgruppe sowie Zink, Eisen und diesen ähnliche Metalle wirkt Schwefelsäure in bekannter Weise unter Wasserstoffentwicklung. Mit *konz.* Schwefelsäure in der Wärme entwickeln schon Zink und Eisen Schwefeldioxyd, wobei eine teilweise Reduktion genannter Säure bis zu Schwefelwasserstoff eintritt (s. auch J. Ch. I. 1914, 234). Arsen, Antimon, Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber entwickeln unter Sulfatbildung Schwefeldioxyd. Gold, Platin, Iridium, Rhodium sind selbst bei höherer Temperatur gegen Schwefelsäure beständig. Reine kochende Schwefelsäure löst merkbare Mengen von reinem Platin auf, leichter bei Gegenwart von oxydierenden Substanzen, wie Bichromaten, Permanganaten und Arseniaten (s. Platin, Bd. IX, 167).

Weiteres über Angreifbarkeit von Platin und Gold s. Bd. VI, 291; IX, 167. Auf Gußeisen ist nach LUNGE (Ch. Ind. 1886, 47) die Einwirkung von Schwefelsäure bis herunter zu einer Konzentration von 62% bei gewöhnlicher Temperatur und Luftabschluß nur unbedeutend. Bei 100° wirkt *konz.* Schwefelsäure (bis herunter zu 93%) nur wenig ein, während schon 78% ige (60° B \acute{e}) 1½mal und 62% ige (50° B \acute{e}) 3mal stärker als erstgenannte Säure das Gußeisen angreift. Beim Siedepunkt der Schwefelsäure (295°) wird das Gußeisen von 95% iger Säure nur wenig mehr als bei 100° angegriffen, dagegen wirkt 78% ige Schwefelsäure bei ihrem Siedepunkt von 200° etwa 20mal stärker auf Gußeisen ein als jene. Aus diesem Grunde darf nur Schwefelsäure von mehr als 93% Gehalt (66° B \acute{e}) in Gußeisengefäßen aufbewahrt und gekocht werden. Die meisten Gußeisensorten werden von Oleum zwar wenig angegriffen; jedoch tritt bei Verwendung gußeiserner Gefäße bei der Herstellung desselben leicht eine Zersprengung ihrer Wandungen ein, weil das in die Poren des Gusses diffundierende Oleum unter dem Einfluß des Eisens (Feuchtigkeit) Gasbildungen (SO_2 , H_2S und CO_2) verursacht, wodurch die zur Zerstörung führenden hohen Spannungen entstehen. Gußeisen ist umso beständiger gegen Schwefelsäure und Oleum, je dichter sein Gefüge ist (Holzkohlenroheisen, Hartguß), also je weniger graphitischen Kohlenstoff es enthält. Durch zweckentsprechende, die Dichtigkeit erhöhende, legierende Zusätze läßt sich seine Widerstandsfähigkeit erheblich steigern (s. Bd. IV, 484). Mit steigendem Siliciumgehalt wächst die Beständigkeit gegen *konz.* Schwefelsäure wesent-

lich (s. S. 269). Ein bei der Schwefelsäurekonzentration sich als besonders widerstandsfähig bewährendes Gußeisen besaß schon im Jahre 1907 einen Gehalt von 9,24 % *Si*, 0,526 % *P*, 0,08 % *S* (*Ch. Ztg.* **1907**, 960). In jüngster Zeit erhöht man den Siliciumgehalt viel weiter, bis auf 18 %, und sucht so hochprozentigen siliciumhaltigen Guß durch geeignete Zusammensetzung besser bearbeitbar zu machen (s. Silicium unter Ferrosilicium). Schmiedeeisen wird im allgemeinen stärker als Gußeisen von konz. Schwefelsäure angegriffen. Bei gewöhnlicher Temperatur und bei Ausschluß von einer Verdünnung der Säure herbeiführender feuchter Luft ist es jedoch so widerstandsfähig, daß man es zum Transport von Schwefelsäure bis zu 1,7 spez. Gew. herunter verwendet. Die zu diesem Zwecke benutzten Eisenfässer und Kesselwagen müssen, da sie immer einen geringen Rest Säure enthalten, gegen jeden Luftzutritt zu ihrem Innenraum sorgfältig geschützt werden. Die Entleerungslöcher und Mannlöcher werden häufig durch geeignete Bleiverkleidung geschützt.

Von schwach rauchender Schwefelsäure bis zu etwa 27 % igem Oleum wird im Gegensatz zu Gußeisen das Schmiedeeisen relativ stark angegriffen, welche Eigenschaft mit der aus dem Kurvenbild S. 193 ersichtlichen Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit zusammenhängt. Die Kurve dieser letzteren läuft bei Monohydrat zu einer scharfen Spitze aus und nimmt mit der Bildung von Oleum wieder zu, um bei 10–15 % igem Oleum ein Maximum zu erreichen und dann auf einen unendlich kleinen Wert zu sinken. Im gleichen Sinne verläuft die Kurve der Angreifbarkeit für Schmiedeeisen. In Oleum mit 27 % freiem SO_3 wird Schmiedeeisen so passiv, daß es praktisch als unlöslich darin anzusehen ist. Verhalten zu Eisensorten s. auch *Ch. Ztrbl.* **1920**, IV, 391.

Blei wird nach den eingehenden Untersuchungen von LUNGE und SCHMIDT (*Z. angew. Ch.* **1892**, 642) durch konz. Schwefelsäure unter minimaler Wasserstoffentwicklung wenig angegriffen. Letztere ist bei Weichblei trotz geringeren Gewichtsverlustes relativ bedeutend größer als bei Hartblei, das etwa $\frac{1}{200}$ der theoretischen Menge entwickelt. Aus diesem Grunde ist zum Transport von konz. Schwefelsäure in verschlossenen oder verlöteten Bleigefäßen nicht Weichblei, sondern Hartblei zu verwenden. Ein 1 % Antimon und darüber enthaltendes Blei wird bei allen Temperaturgraden von 100–255° erheblich stärker als reines Weichblei von konz. sowohl, wie von nitroser Schwefelsäure angegriffen. Blei mit 0,2 % Kupfergehalt wird von konz. Schwefelsäure in der Kälte stärker als reines Blei, bei 100° nur ebenso stark, bei 200° jedoch merklich schwächer angegriffen. Dagegen ist bei 235° das kupferhaltige Blei 17mal und bei 255° 26 $\frac{1}{2}$ mal widerstandsfähiger als reines Weichblei. Reinstes Blei ist bei Temperaturen von 260° einer plötzlichen vollständigen Auflösung durch Schwefelsäure ausgesetzt. Zusatz von 1 % Antimon erhöht diese Zersetzungstemperatur nur um etwa 20°, während ein Gehalt von 0,2 % Kupfer dem Blei diese Tendenz fast vollständig nimmt (s. KRELL-Blei, S. 198). Ein Wismutgehalt erweist sich als besonders schädlich für die Widerstandsfähigkeit des Bleies gegen Schwefelsäure (s. auch *J. Ch. I.* **1907**, 668).

Aus diesen und weiteren Untersuchungen zieht LUNGE die nachstehenden, von anderer Seite vielfach bestätigten Schlüsse: Für Schwefelsäurekammern, Türme, Reservoir, Rohrleitungen und alle Verwendungsarten, bei denen die Temperatur nur bis zu mäßiger Höhe (keinesfalls über 200°) steigen kann, ist das reinste Weichblei allen übrigen Bleisorten vorzuziehen. Es wird von reiner oder nitroser Säure am wenigsten angegriffen. Bei Mischungen von Schwefelsäure mit Nitrosylschwefelsäure, auch mit Salpetersäure in Verhältnissen, wie sie in der Kammer vorkommen, wird Blei am wenigsten von einer Säure vom spez. Gew. 1,5–1,6 angegriffen, also gerade der-

jenigen Stärke, welche die Säure in der Kammer weder unter-, noch überschreiten sollte. Für höhere Fabrikationstemperaturen, also für die heißesten Konzentrationspfannen, welche zwar nicht über 200° erhitzt werden sollen, deren Temperatur aber zufällig darüber hinauskommen kann, ist ein Zusatz von 0,2% Kupfer vorteilhaft, während Antimon dafür zu vermeiden ist. Die eigentliche Wirkung des Kupfers tritt erst von 225° ab ein. Bei etwaigem Wismutgehalt schützt ein Kupfergehalt des Bleies vor der hin und wieder beobachteten, durch den ersteren herbeigeführten Zerstörung. Ein durch seine günstige Zusammensetzung, namentlich hohen *Cu*-Gehalt, gegen heiße konz. Schwefelsäure besonders widerstandsfähiges Blei bringt unter dem Namen KRELL-Blei die Firma GRAFFWEG & CO., Düsseldorf, in den Handel.

Monohydrat von 98,85% H_2SO_4 greift Blei 13½mal stärker als Schwefelsäure von 96,5% H_2SO_4 -Gehalt an. Sehr stark wird Blei von Oleum angegriffen. Gemenge von konz. Schwefelsäure und starker Salpetersäure greifen in der Kälte das Blei äußerst wenig, viel weniger als konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure allein an. Heiße Mischsäuren wirken sehr stark auf Blei ein.

Zinn wird von 65% iger Schwefelsäure nicht angegriffen.

Verhalten gegen Wasser. Beim Vermischen von konz. Schwefelsäure und Wasser entsteht unter Volumkontraktion und offenbar unter Bildung von Hydraten eine bedeutende Temperaturerhöhung (*Z. phys. Ch.* 1919, 88 ff.). Mit Sicherheit ist das erste Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$ nachgewiesen, welches aus verdünnter, am besten etwa 78% iger (60° B \acute{e} .) Schwefelsäure in der Kälte in Form großer, wasserheller Säulen mit spitzen Endflächen auskristallisiert. Es schmilzt bei +8° und verliert bei 205–210° sein Molekül Wasser. Da durch dieses auskristallisierende Hydrat im Winter häufig Säureballons zersprengt werden, ist sorgfältig auf entsprechende Lagerung solcher bei dieser Jahreszeit Rücksicht zu nehmen. Als weiteres Hydrat nimmt man aus physikalisch-chemischen Gründen, nicht zum mindesten, weil bei Mischung seiner Komponenten ein Maximum der Volumkontraktion eintritt, $H_2SO_4 + 2 H_2O$ an (*Ch. Ztrbl.* 1914, I, 106).

In der Kurventabelle Abb. 83 (S. 193) entspricht jeder Berg der Schmelzpunktkurve einem einfachen Hydrat. Die dort gezeichnete Kurve der Lösungswärme von Schwefelsäure verläuft durchaus stetig, so daß die verschiedenen Hydratbildungen keine wesentlichen Wärmetönungen zu besitzen scheinen.

Lösungswärmen von Schwefelsäure nach KNIETSCH.

% SO_3	% H_2SO_4	W. E.	% SO_3	% H_2SO_4	W. E.
50	61,25	39,0	70	85,75	108
55	67,38	51,5	75	91,88	139
60	73,50	65,0	80	98,00	178
65	79,63	83,5	81,63	100,00	193

Diese bedeutende Wärmeentwicklung beim Vermischen von konz. Schwefelsäure und Wasser erfordert große Vorsicht bei Herstellung dieser Mischung. Zweckmäßig läßt man die Säure unter Umrühren in dünnem Strahl in das

Wasser laufen (nicht umgekehrt!). Bei rasch erfolgender Mischung wird in einem so kurzen Zeitintervall derartig viel Wärme frei, daß die Säure ins Kochen gerät und Glasgefäße sehr leicht springen. Mischt man konz. Schwefelsäure mit Schnee oder Eis, so entsteht infolge der Wärmebindung des schmelzenden Körpers eine Temperaturerniedrigung bis gegen –20°. Der großen Affinität der Schwefelsäure zu Wasser entspricht eine sehr große Hygroskopizität, von welcher Eigenschaft für wissenschaftliche und technische Zwecke ausgiebiger Gebrauch gemacht wird; z. B. bei der Darstellung von Chlor nach DEACON (Bd. III, 391) und der Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren (s. d.). Diese Affinität ist die Ursache der Wasserentziehung und

Wasserabspaltung von organischen Körpern. Dabei tritt häufig eine Wasserentziehung bis zur Verkohlung ein (Kohlehydrate, Gewebsteile pflanzlicher und tierischer Organismen) oder weniger weitgehende Zersetzung unter Bildung von Sulfonsäuren (s. Bd. II, 381). (Beispiele: Bildung von Estern organischer Säuren s. d.; Äthyläther, Bd. II, 1; Nitrieren, Bd. VIII, 521 u. s. w.) Durch diese wasserentziehende Wirkung wird die Giftigkeit der konz. Schwefelsäure erhöht. Als Gegenmittel, das jedoch nur rasch nach der Ätzung Erfolg hat, erweist sich gebrannte Magnesia, im Notfall auch Natriumbicarbonat.

Nach BOUSSRYNAULT (A. ch. [5] 2, 120) wirkt trockenes Salzsäuregas in der Rotglut zersetzend auf die Sulfate der Alkalien und der Erdalkalien. Feuerbeständige Säuren (Borsäure, Kieselsäure und Phosphorsäure) verdrängen bei Rotglut die Schwefelsäure aus ihren Salzen.

Historisches. Die ersten sicheren Mitteilungen über eine Kenntnis der Schwefelsäure werden von BASILIUS VALENTINUS in der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts gemacht. Er hält noch die aus „calcinierter Vitriol und Kiesel“ und die durch Verbrennen von Schwefel und Salpeter erhaltenen Produkte, deren Darstellung er beschreibt, für verschiedene Körper (KOPP, Geschichte der Chemie, III, 303). Ihre Identität wurde von LIBAVIUS (1559) erkannt. Eine Darstellung in kleinstem Maßstabe in den Apotheken erfolgte von da ab durch Verbrennen von Schwefel bei Luftzutritt in geräumigen feuchten Gefäßen, bis 1566 LE FÈBRE und LEMERY in Paris die Methode durch einen geringen Salpeterzusatz verbesserten. Eine fabrikatorische Ausnutzung dieser Erkenntnis geschah durch WARD in Richmond bei London, der in einem für die damalige Zeit größeren Betrieb die Säure unter Benutzung von Glasgefäßen herstellte. 1746 ersetzten diese ROEBUCK und GARLETT in Schottland durch eine „6 Fuß im Quadrat“ große Kammer aus Blei, in welcher sie die Säure für die Zwecke einer Leinwandbleicherei herstellten. Die Beschreibung ähnlicher Anlagen, wie sie etwa um die Jahre 1770–1790 in verschiedenen Gegenden Englands bestanden s. J. Ch. I, 1901, 5. Die Verbesserung des Verfahrens durch Einleiten von Wasserdampf in die Kammern während der Verbrennung des Schwefels wurde 1774 durch DE LA FOLLIE in Frankreich eingeführt, wo auch 1793 CLÉMENT und DESORMES auf Grund der bekannten theoretischen Erwägungen (s. S. 203) eine konstante Einleitung von Luft zur Ersparung von Salpeter vertraten. Ungeachtet dieser Erkenntnis wurden die ersten darauf beruhenden, kontinuierlich betriebenen Schwefelsäurefabriken mit mehreren hintereinandergeschalteten Kammern sowohl in England wie in Frankreich erst etwa um die Jahre 1807–1810 errichtet. In Deutschland erfolgte die erste größere Fabrikation ungefähr um 1810 in Schwemsal bei Leipzig (CL. WINKLER, Z. angew. Ch. 1900, 731) unter Verwendung von mit Quadersteinen gepflasterten, mit Bleiplatten ausgelegten „Zimmern“ von 8 cbm Inhalt und 2 Türen zum Ein- und Austragen des mit 20 % Salpeter gemischten Schwefels. Der Dampf wurde in einem Kupferkessel entwickelt und durch Röhren eingeleitet. Die erhaltene Säure dampfte man in Glasretorten bis zum spez. Gew. 1,80 ein. Die 1820 von Dr. RICHARD in Potschappel bei Dresden errichtete, mittels Bleilöt unter Anwendung von LötKolben aus Bleiblech zusammengesetzte quadratische Bleikammer (SMITH-BODE, Chemie der Schwefelsäurefabrikation, 1874) arbeitete ähnlich und auch periodisch. Durch sein Bestreben, die Kondensate an den Kammerwänden zu sammeln, ermöglichte zuerst KESTNER in Thann einen regelmäßigen Betrieb und führte ihn auch in England für die TENNANTSche Fabrik in Glasgow ein. Mit Hilfe der 1838 von DESBASSAYNS DE RICHEMOND entdeckten Methode der Lötung des Bleies mit Blei unter Benutzung der Knallgasflamme nahmen die Kammern immer größere Dimensionen an. Eine ungeheure Preissteigerung des Schwefels infolge einer großen Schwefelspekulation veranlaßte die Schwefelsäurefabrikanten, die Verarbeitung von Schwefelkies an Stelle von Schwefel aufzunehmen. Die damit erzielten Erfolge gaben von den Jahren 1859 (OCKER) und 1861 (FREIBERG) an den Anstoß, die Abgabe metallurgischer Prozesse auf Schwefelsäure zu verarbeiten.

Trotzdem schon im Jahre 1827 GAY-LUSSAC den nach ihm benannten, mit Schwefelsäure berieselten Koksturm zur Absorption der Stickoxydgase, welche aus der Bleikammer entwichen, vorschlug, gelangte dieser erst 1842 in der Schwefelsäurefabrik in Chauny der ST.-GOBAIN-GESELLSCHAFT durch des Forschers Bemühungen zur Anwendung. Die Denitrifizierung der in diesem Turm erhaltenen nitrosen Säure führte er in einem kleinen, mit Koks gefüllten Turm aus, in welchen durch eine Brause von oben die Nitrose einlief, während von unten heiße, mit Wasserdampf gemischte Pyrit- oder Schwefelofenröstgase einströmten. Sowohl dieser Turm wie ein auf dem gleichen Prinzip beruhender, ebenfalls in Frankreich benutzter Etagenapparat befriedigten wenig, wegen der damit erhaltenen großen Mengen sehr verdünnter Säure, deren Salpetersäuregehalt zu starken Korrosionen der Bleiapparate führte. Man leitete deshalb in England die Nitrose in ein kleines, in der Kammer nahe dem Gaseinleitungsrohr aus den Schwefelöfen gelegenes Bleigeäß ein, in welches gleichzeitig Wasser und Dampf zugeführt wurden. Dieses Verfahren der Verarbeitung der Nitrose durch Verdünnung unter gleichzeitiger Einleitung von Wasserdampf wurde auch in anderen Ländern, jedoch unter Verwendung von Kaskadenapparaten in der Kammer durchgeführt. Größere Verbreitung fanden jedoch bis in die neuere Zeit die Kochtrommeln (Freiburg, Frankreich), kleine, mit säurebeständigem Material (auch Volvic-Lava) ausgekleidete, mit Quarzsteinen oder Tonscherben gefüllte Türme, in welchen die Nitrose einem Dampfstrom entgegengesickerte.

Erst im Jahre 1859 verwendete JOHN GLOVER in Durham zum ersten Male einen geräumigen, mit einem Netzwerk aus Schamotteziegeln ausgelegten Turm, in welchem die heißen Kiesofenröstgase

der herabrieselnden Nitrose entgegenströmten. Dieser Apparat fand trotz seiner günstigen Wirkung nur geringe Verwendung, bis GEORG LUNGE 1871 durch seine epochemachende Abhandlung in *Dingler* 201, 341 ff. seine Wirkung sowohl als Denitrifikationsturm wie als Konzentrationsturm betonte und ihm den Namen Gloversturm beilegte (s. auch BODE, Preisschrift über den Gloversturm, *Dingler* 223 bis 225). Erst durch Einführung des Gloverturms konnte die Wirkung des Gay-Lussac-Turmes voll zur Geltung gelangen, so daß mit Hilfe beider ein rationeller Betrieb der Bleikammer möglich war.

Die weitere Entwicklung der Kammerschwefelsäure-Industrie zielte von da ab, ohne wesentliche Änderungen in der Apparatur zu erreichen, nur auf eine rationelle Steigerung des Ausbringens an Schwefelsäure hin, bis sie durch die Entwicklung des Kontaktverfahrens zur Gewinnung von Schwefelsäure (s. S. 280) sich genötigt sah, durch grundlegende Verbesserungen konkurrenzfähig zu bleiben. Als solche sind besonders hervorzuheben: die infolge der bahnbrechenden Arbeiten LUNGE erreichte Steigerung der Produktion des *ebm* Kammerraum an Schwefelsäure durch den Intensivbetrieb, welcher in neuester Zeit bis zum völligen Ersatz der Bleikammern durch Türme ausgestaltet wurde. Im engsten Zusammenhang damit steht die Einschränkung der Salpetersäure- und Schwefligsäureverluste, in welcher Richtung der PETERSEN-Regulator sich als besonders wirksam erwies. Bedeutsam sind auch die Fortschritte in der Schwefelsäurekonzentration, für welche das KESSLERSCHE Verfahren mittels heißer Gase hervorragende Erfolge zu verzeichnen hat.

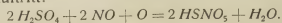
Theoretisches. Der theoretischen Erörterung der Schwefelsäurebildung und der Vorgänge in den Bleikammern sei eine Schilderung der hierbei in Betracht kommenden Verbindungen vorausgeschickt.

Stickoxyd, NO , das bei normaler Temperatur ein farbloses Gas ist, wird durch Luft oder Sauerstoff direkt in Stickdioxyd, NO_2 bzw. N_2O_4 , übergeführt, ohne Zwischenbildung eines niedriger oxydierten Stickstoffs (LUNGE, *B. 18*, 1384; BODENSTEIN, *Z. angew. Ch.* 18, 1, 145). Von je 100 Vol. Schwefelsäure verschiedener Konzentration wird absorbiert (HEMPEL, Gasanalytische Methoden):

100% ige H_2SO_4	3,5 Vol. $\text{NO} = 0,0593 \text{ Gew.-T.}$
65,5% ige "	1,7 " "
37,7% ige "	2,7 " "
24,3% ige "	4,5 " "
Wasser	7,2 " "

Stickoxyd und schweflige Säure wirken in trockenem Zustande sowie bei Gegenwart von Schwefelsäure vom *spez. Gew.* 1,32—1,455 weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bis 60° aufeinander ein (LUNGE, *B. 14*, 2196; s. auch *J. Ch. I.* 1904, 643). Bei Gegenwart von Wasser und Ausschluß von Sauerstoff reagieren die Gase derart, daß sich so viel Stickoxydul bildet, als der ursprünglich vorhandenen schwefligen Säure entspricht (Verhalten bei Gegenwart von Sauerstoff s. S. 202).

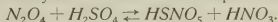
Stickstoffssequioxyd, N_2O_3 (Salpetrigsäureanhydrid, Stickstofftrioxyd), ist bei gewöhnlicher Temperatur größtenteils in $\text{NO} + \text{NO}_2$ dissoziiert und bildet so ein gelbbraunes Gas. Bei seinen Reaktionen verhält es sich genau wie die Verbindung N_2O_3 , so daß der Gleichgewichtszustand besteht: $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2$, bei welchem die rechte Seite der Gleichung stark begünstigt sein muß. Bei seinen Reaktionen wird wegen seiner größeren Reaktionsfähigkeit das Stickstoffssequioxyd zufolge dem Massenwirkungsgesetz nach Maßgabe des Verbrauchs vom Gasgemisch immer wieder von neuem gebildet. Das Gas wird von verdünnter, noch leichter von *konz.* Schwefelsäure absorbiert, eine Eigenschaft, die durch die Bildung von Nitrosylschwefelsäure, HSNO_5 , bedingt ist: $2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O}_3 = 2 \text{HSNO}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Wie oben erörtert, bildet sich beim Mischen von Stickoxyd, NO , mit Sauerstoff Stickdioxyd, NO_2 . Mischt man jedoch überschüssiges Stickoxyd mit Sauerstoff, so entsteht neben diesem Reaktionsprodukt auch Stickstoffssequioxyd. Bei Gegenwart von Wasser wird aber Stickoxyd, das mit überschüssigem Sauerstoff gemischt ist, völlig in Salpetersäure übergeführt. Werden dagegen Stickoxyd und Sauerstoff in unmittelbarer Berührung mit starker Schwefelsäure gemischt, so bildet sich selbst bei größtem Überschuß von Sauerstoff weder Stickdioxyd noch Salpetersäure, sondern die Oxydation erfolgt nur bis zur Stufe des Stickstofftrioxyds, welches in Form von Nitrosylschwefelsäure auftritt:



In dem Moment, wo die unmittelbare Berührung mit der Schwefelsäure aufgehoben wird, tritt die Stickdioxydbildung wie bei trockenen Gasen wieder ein.

Bei Einwirkung von salpetriger auf schweflige Säure in alkalischer Lösung und beim Gefrierpunkt auch in saurer Lösung, also Verhältnissen, welche für die Fabrikation der Schwefelsäure nicht in Betracht kommen, konstatierte RASCHIG (A. 241, 161) die Bildung von N_2O , NO , Aminosulfosäuren, Hydroxylamin und Ammoniak in kleinen Mengen.

Stickdioxyd oder Stickstofftetroxyd (Stickstoffperoxyd, Untersalpetersäure) ist ein braunrotes Gas, dessen Formel (auch in flüssigem Zustande) N_2O_4 ist. Der Gleichgewichtszustand $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$ verschiebt sich mit steigender Temperatur nach der rechten Seite, so daß bei $+6^\circ$ das Gas zur Hälfte, bei 150° vollständig in NO_2 -Moleküle dissoziiert ist. LUNGE nimmt die Konstitution für N_2O_4 , wie folgt, an: $NO-O-NO_2$, wobei er diese Verbindung als gemischtes Anhydrid der salpetrigen und der Salpetersäure auffaßt. In Berührung mit konz. Schwefelsäure setzt sich das Stickoxyd in Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure um:

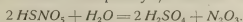


Die Reaktion ist umkehrbar, so daß ein Gleichgewichtszustand entsteht, bei dem die 4 Körper: Schwefelsäure, Stickstoffperoxyd, Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure nebeneinander vorhanden sind. In der Schwefelsäurefabrikation überwiegt die Menge der Schwefelsäure in konz. Zustände diejenige der Salpetersäure so sehr, daß das Stickdioxyd als so gut wie vollständig in Nitrosylschwefelsäure übergehend betrachtet werden kann.

Nitrosylschwefelsäure, $HSNO_5$, ist in freiem Zustande als „Bleikammerkrystalle“ bekannt und stellt in schwefelsaurer Lösung die „Nitrose“ (s. S. 235) dar. Die Verbindung wird am leichtesten rein erhalten, wenn man Schwefeldioxyd in gut gekühlte, rauchende Salpetersäure einleitet: $SO_2 + HNO_3 = HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot NO$, bis die Masse breiartig erstarrt ist. Beim Erhitzen eines Gemenges von konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure entsteht die Verbindung unter Freiwerden von Sauerstoff (LUNGE und ROSE) $H_2SO_4 + HNO_3 = HSNO_5 + H_2O + O$. In reinem Zustande tritt sie in Form 4seitiger orthorhombischer Krystalle auf, meist jedoch in Form blättriger, federartiger oder körnig krystallinischer, farblos durchscheinender Massen. Aus der Darstellungsweise ergibt sich die Konstitution (MICHAELIS und SCHUHMANN, B. 7, 1075 [1874]). Nach RASCHIG (Z. angew. Ch. 1905, 1281 ff.) entspricht die Konstitution der tautomeren Formel der Sulfonitronsäure, $HO \cdot SO_2 \cdot NO_2$, in welcher eine Hydroxylgruppe der Schwefelsäure durch die Nitrogruppe ersetzt ist. Die Untersuchungen BIEHRINGERS (Ch. Techn. Übers. 1917, 25) konstatierten, daß in schwefelsaurer Lösung beide tautomeren Formen sich derart im Gleichgewicht miteinander befinden, daß sich dieses mit steigender Temperatur zugunsten der Nitroform verschiebt.

In vollkommen trockenem Zustande wirkt Schwefeldioxyd nicht auf trockene Stickoxyde ein, aber in Gegenwart der geringsten Wassermengen entstehen Kammerkrystalle, u. zw. sowohl mit Stickdioxyd wie mit Stickoxyd und Sauerstoff bzw. Luft, sowie mit Stickstoffs sesquioxyd und diesen letzteren. Die gelbbraunen Dämpfe des Sesquioxyds ergeben mit überschüssigem Schwefeldioxyd und Wasser bei Abwesenheit von Sauerstoff keine Krystalle; sie entfärben sich unter Bildung von Stickoxyd und Schwefelsäure. Bei Zutritt von Sauerstoff (oder Luft) tritt sofort die Bildung der Bleikammerkrystalle ein.

Die Krystalle der Nitrosylschwefelsäure sind sehr zerfließlich und ziehen begierig Feuchtigkeit aus der umgebenden Atmosphäre an. Beim Zufügen von wenig Wasser lösen sie sich rasch unter Wärmeentwicklung und Stickoxydbildung auf. Primär entsteht dabei Stickstoffs sesquioxyd, welches zerfällt:



Trägt man die Kammerkrystalle in eine größere Menge Wasser ein, so findet Lösung ohne sichtbare Gasentwicklung statt, da sich Schwefelsäure und salpetrige Säure bilden: $HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot NO + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2$. Diese letztere geht bekanntlich bei größerem Wasserüberschuß in Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung über: $3 HNO_2 = HNO_3 + 2 NO + H_2O$.

In *konz.* Schwefelsäure löst sich krystallisierte Nitrosylschwefelsäure leicht und unzersetzt auf. Die Lösung ist so beständig, daß sie sogar destilliert werden kann, ohne salpetrige Säure zu verlieren, während die isolierten Krystalle schon bei gelinder Erwärmung zersetzt werden (LUNGE, *Z. angew. Ch.* 1888, 661; 1890, 447). Diese Beständigkeit, welche bis zu einer Konzentration vom *spez. Gew.* 1,70 der Schwefelsäure bestehen bleibt, findet darin ihre Erklärung, daß die Tendenz der Bildung von Nitrosylschwefelsäure aus *konz.* Schwefelsäure, bis herunter zu einem *spez. Gew.* 1,65, und Stickoxyden so groß ist, daß sowohl entstandene Salpetersäure, (s. o.) wie Stickdioxyd unter Sauerstoffentwicklung und Nitrosylschwefelsäurebildung reduziert werden. Die Lösung der Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure von 1,65 *spez. Gew.* ist bereits wenig beständig. In einer Schwefelsäure von 1,5 *spez. Gew.* tritt schon in der Kälte, noch mehr beim Erwärmen, teilweise Zersetzung unter Bildung von Salpetersäure und Stickoxyd ein. Die dabei gebildete Salpetersäure bleibt selbst bei längerem Kochen größtenteils in der Flüssigkeit zurück.

Aus diesem Verhalten ergibt sich, daß, wenn in der Schwefelsäurefabrikation die Nitrose des Gay-Lussac-Turmes als Folge fehlerhaften Betriebes entweder salpetrige Säure oder Salpetersäure enthält, eine völlige Denitrirung der Säure durch heißes Wasser oder Dampf, wie sie früher (s. Historisches, S. 199) erstrebt wurde, nicht durchführbar ist. Nur reduzierende Agentien, wie schweflige Säure, ermöglichen sie.

Die Lösung von Nitrosylschwefelsäure in *konz.* Schwefelsäure (93–98 %) wird, im Gegensatz zu verdünnteren Lösungen, auch bei anhaltendem Durchleiten von Schwefeldioxyd nur unvollständig zersetzt, was man aus der Entwicklung von braunen Dämpfen bei darauffolgendem Wasserzusatz leicht erkennt. Deshalb ist eine mit Salpetersäure verunreinigte *konz.* Schwefelsäure durch schweflige Säure nur schwierig zu reinigen. Die Krystalle der Nitrosylschwefelsäure werden von Schwefeldioxyd in der Wärme zersetzt. Weiteres s. Gloverturn, S. 240.

Den physikalisch-chemischen Untersuchungen von TRAUTZ zufolge (*Z. phys. Ch.* 47, 513) ist der Einfluß der Konzentrationen (vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus) auf die Beständigkeit der Nitrosylschwefelsäure besonders groß. Die letztere zerfällt bei 25° mit einem Schwefelsäure-Wasser-Gemisch beim Durchleiten eines indifferenten Gasstroms umso rascher, je größer die Konzentration des Wassers ist, unter Entwicklung von Stickoxyd, dem umso mehr Stickdioxyd zugemischt ist, je geringer die Konzentration des Wassers und je größer die Konzentration der Schwefelsäure ist. Daneben entstehen Wasser und umso weniger Salpetersäure, je geringer die Konzentration des Wassers ist. Verdünnte Lösungen scheinen nur übersättigte Stickoxydlösungen zu sein, während sich in *konz.* Lösungen die chemischen Vorgänge der Hydrolyse merklich über die reine Übersättigung überlagern.

Bei Einwirkung eines Gemisches von schwefliger Säure und Sauerstoff auf nitrose Schwefelsäure und Stickoxyd tritt nach SOREL (*Z. angew. Ch.* 1889, 272), wenn die Schwefelsäure das *spez. Gew.* 1,63 besitzt, keine Reduktion des Stickstoffsesquioxids zu Stickoxyd ein, sondern es bildet sich aus Sesquioxyd und Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure, solange Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist und die Atmosphäre mehr Stickstoffsesquioxyd enthält, als der Tension der betreffenden Säure bei der betreffenden Temperatur entspricht (vgl. Tabellen in LUNGE'S Handbuch, S. 377). Andernfalls tritt die Reduktion zu Stickoxyd ein. Säuren unter *spez. Gew.* 1,60 können unter gleichen Bedingungen noch Stickstoffsesquioxyd fixieren, aber nur bei verhältnismäßig niedriger Temperatur; bei höheren Temperaturen tritt selbst bei Überschuß an Sauerstoff und Stickstoffsesquioxyd eine Reduktion ein.

Nitrosylschwefelsäure wirkt in der Bleikammer als Sauerstoffüberträger, welche Eigenschaft am deutlichsten im Nitrometer nachweisbar ist.

Sulfonitronsäure (blaue Säure). Die bei fehlerhaftem Betrieb des Gay-Lussac-Turmes auftretende dunkelviolettblau gefärbte Säure (s. Gay-Lussac-Turm, S. 239) kann sich auch unter Umständen in den Bleikammern vorfinden und ist eine Folge von Reduktionserscheinungen. RASCHIG nennt sie „Nitrosisulfonsäure“ (*Z. angew. Ch.* **1905**, 1281) und gibt ihr die einen 4wertigen Stickstoff enthaltende Formel: $HO \cdot N : O \cdot SO_2 \cdot OH$ (LUNGE, S. 378). SABATIER (*C. r.* **122**, 1417, 1479, 1537; **123**, 255) bezeichnet sie als Nitrosodisulfosäure, $ON(SO_3H)_2$, während MANCHOT nach eingehenden Untersuchungen die Konstitution noch nicht für aufklärbar, jedenfalls für komplizierter hält (*Z. angew. Ch.* **1912**, 1055). TRAUTZ und LUNGE geben ihr die empirische Formel SO_5NH_2 und nennen sie Sulfonitronsäure. Die Verbindung bildet sich, wenn auch nur vorübergehend, bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid oder von salpetriger Säure auf schweflige Säure, ebenso wie bei der Reduktion der Nitrosylschwefelsäure. Sie geht sehr leicht in Nitrosylschwefelsäure über, sowohl durch freien Sauerstoff wie mittels Stickstoffdioxid unter Abspaltung von Stickoxyd. Als reduzierendes Agens bei der Bildung der blauen Säure kommt auch eine Wirkung von Kohlenstoff in Form des zur Fällung des Gay-Lussac verwendeten Kokes in Betracht (s. Gay-Lussac-Turm, S. 236).

Bildung der Schwefelsäure.

Von den verschiedenen Theorien der Schwefelsäurebildung, speziell in der Bleikammer, hat die durch exakte Forschungen gestützte Theorie von G. LUNGE nicht zum wenigsten infolge Bestätigung durch neuere Forschungsergebnisse allgemeine Gültigkeit erlangt.

Die nachstehend zunächst erörterten physikalisch-chemischen Theorien suchen die allgemeine Bildungsweise der Schwefelsäure so zu deuten, daß sie auch die Vorgänge in der Bleikammer umfassen, werden aber im allgemeinen den dort auftretenden Zwischenreaktionen so wenig gerecht, daß vom Standpunkt dieser Theorien die Frage der Wirkung der Stickoxyde in der Kammer als noch offen gelten müßte. Versuche zur Aufstellung dynamischer Theorien haben bisher weder Erfolge noch auch nur Aussichten auf solche gezeigt.

Über die Oxydation des Schwefeldioxyds s. Theorie des Kontaktverfahrens (S. 286) und die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf sie (s. S. 287).

Für die Schwefelsäurebildung nimmt OSTWALD in seinem „Grundriß der Chemie“ und in *Z. angew. Ch.* **1902**, 148 an, daß die nur langsam verlaufende Reaktion $SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4$ durch die in die Bleikammer eingeführten „salpetrigen Dämpfe“, welche dort als Katalysator wirken, beschleunigt erfolge. Er stellt mögliche Zwischenreaktionen nicht in Abrede, verlangt jedoch für diese den Nachweis, daß sie schneller als die direkten Reaktionen verlaufen, und dieser darf durch den einfachen Laboratoriumsversuch der Bildung von Schwefelsäure über Nitrosylschwefelsäure wohl als erbracht gelten (s. auch Bd. VI, 666 und BREDIG, Elemente der Kinetik, Wiesbaden 1902).

Demgemäß bezeichnet BRODE die Wirkung des Stickoxyds als pseudokatalytisch (*Z. angew. Ch.* **1902**, 1001). ENGLER und WEISSBERG erklären in ihren „kritischen Studien über die Vorgänge der Autoxydation 1904“ das Stickoxyd im Bleikammerprozeß für einen Autoxydator, der zusammen mit einem Überschuß von Sauerstoff auf den Acceptor schweflige Säure unter Bildung der stabilen Verbindung salpetrige Säure in Form von Nitrosylschwefelsäure einwirkt, eine Theorie, die sich fast völlig mit derjenigen LUNGES (s. u.) deckt.

Bei den älteren chemischen Theorien führte die Tatsache, daß beim Kammerprozeß nur $\frac{1}{25} - \frac{1}{30}$ derjenigen Salpetermenge verbraucht wird, welche erforderlich ist, um den Sauerstoff für die Oxydation der aus Schwefel entwickelten Schwefeldioxydmengen zu liefern, schon im Jahre 1800 CLÉMENT und DESORMES auf Grund ihrer unvollkommenen Versuche zu dem Schlusse, daß die aus dem Salpeter entwickelten Gase, die „Salpetergase“, den Sauerstoff der Luft durch Veränderung ihres eigenen Oxydationsgrads an das Schwefeldioxyd übertragen. DAVY bewies dann 1812 die Wichtigkeit des Wassers für den Prozeß und erklärte die auch von den erst genannten Forschern beobachteten Krystalle (Nitrosylschwefelsäure) als wesentliche Zwischenverbindung im Gegensatz zu BERZELIUS, welcher die Sauerstoffübertragung auf schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser der direkten Wirkung

der Stickstoffoxyde zuschrieb (BERZELIUS' Theorie). Die Bildung der Bleikammerkristalle deutete er als einen für die Reaktion unwichtigen Ausnahmefall. Die in Frankreich lange herrschende Theorie PELIGOTS (*A. ch.* [3] 12, 263 [1844]), nach welcher die Schwefelsäurebildung ausschließlich durch gebildete Salpetersäure und nicht durch Stickoxyde erfolge, wurde von R. WEBER 1862–1867 (*P. A.* 123, 341; 127, 543; 130, 277) und nach ihm von CL. WINKLER (*W. J.* 1867, 174) in ausgedehnten Untersuchungen als unrichtig erwiesen. Auf Grund der angezogenen Arbeiten hielt WEBER die intermediäre Bildung von Nitrosylschwefelsäure nicht als wesentlich für den Prozeß, während WINKLER diese DAVYSche Theorie verfocht und erweiterte.

LUNGES Theorie. Eingehende experimentelle, z. T. auch direkt an einem Kammer-system vorgenommene Untersuchungen zur Aufklärung der Reaktionen in den Bleikammern führte LUNGE von den Jahren 1868 bis in die neueste Zeit durch (Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1916, 361 ff., 989 ff.). Sich auf die Arbeiten DAVYS, GMELINS und WINKLERS über die intermediäre Bildung von Nitrosylschwefelsäure stützend, legte er die in folgendem gegebenen Gesetzmäßigkeiten und die aus ihnen gezogenen Schlüsse fest.

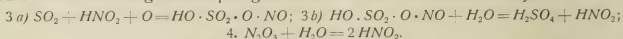
Eine gültige Theorie des Bleikammerprozesses muß die auf experimenteller Grundlage beruhenden Tatsachen berücksichtigen:

1. Diejenige, daß die Kammern anfangs ein Gemisch von NO und NO_2 enthalten, worin NO überwiegt, dann $NO + NO_2$ in fast genau gleichen Molekeln, aber bei normalem Betrieb nie mehr Stickdioxid (bzw. N_2O_4 , S. 201), als diesem Verhältnis entspricht. Einen über dieses Verhältnis ($NO + NO_2$) hinausgehenden Überschuß von Stickdioxid nennt LUNGE „freies Stickstoffperoxyd“.

2. Die Tatsache, daß sich NO mit überschüssigem O zu N_2O_4 vereinigt und daß nur dann, wenn NO und O gleichzeitig auch auf genügend konz. Schwefelsäure treffen, sie salpetrige Säure, aber nicht freie, sondern in Form von Nitrosylschwefelsäure $HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot NO$ bilden. Dabei können NO und O mit H_2O und SO_2 direkt zu Nitrosylschwefelsäure zusammentreten. Mit anderen Worten: Die Bildung von Schwefelsäure erfolgt nicht durch abwechselnde Oxydation von NO zu N_2O_3 oder N_2O_4 und darauf folgende Reduktion dieser Körper, sondern dadurch, daß eine Kondensation von salpetriger Säure mit Schwefeldioxid und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure und darauf eine Spaltung der letzteren durch Überschuß von Wasser eintritt.

Diese Reaktionen drückte LUNGE früher durch folgende Gleichungen aus: $N_2O_3 \rightleftharpoons NO_2 + NO$;

1. $2 SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2 HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot NO$; 2. $2 HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot NO + H_2O = 2 H_2SO_4 + N_2O_3$, oder bei Einführung von salpetriger Säure an Stelle von deren Anhydrid:

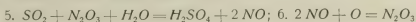


Bei seinen an Bleikammern ausgeführten und später von RETTER (*Z. angew. Ch.* 1891, 4) bestätigten Versuchen konstatierte LUNGE, daß „freies Stickstoffperoxyd“, auf dessen Bildung ein größerer oder geringerer Luftüberschuß ohne Einfluß ist, nur bei unregelmäßigem Kammerbetrieb vorkommt, wenn durch Zufuhr eines unnötig großen Überschusses von Salpetergasen die Bildung von Schwefelsäure in der Weise erfolgt ist, daß der letzte Teil des Systems nur noch Spuren SO_2 enthält.

Die gelbroten Dämpfe in der Kammer bestehen aus einem Gemenge von NO mit NO_2 (s. S. 200), wobei das erstere in dem hellgefärbten ersten Teile der Kammer vorwaltet, während später, wie die Analysen zeigen, das Verhältnis genau dasjenige gleichvieler Molekel von NO und NO_2 ist, welche fortwährend mit Wasser, schwefliger Säure und Sauerstoff in Reaktion treten, Nitrosylschwefelsäure bilden und aus letzterer durch die Wirkung von mehr Wasser wieder ausgeschieden werden. Ohne Beeinflussung

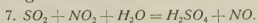
des Endresultats kann auch die intermediäre Bildung salpetriger Säure wie in den Formeln 3a, 3b, 4 angenommen werden.

Eine Formulierung, wie sie sich nach WEBER, bedingt auch nach BERZELIUS, in nachstehender Schreibweise ausdrücken läßt:

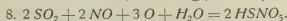


entspricht nicht den tatsächlich in der Kammer von LUNGE und RETTER festgestellten Verhältnissen. Für diesen Reaktionsverlauf müßte überall in den Kammern bis zum Ende des Systems eine große Zahl von Molekeln von NO zugleich mit solchen von N_2O_3 (d. i. $\text{NO} + \text{NO}_2$) vorhanden sein, was nicht der Fall ist. Weiter kann die Reaktion 6 nur in unmittelbarer Berührung mit starker Schwefelsäure erfolgen, wobei jedoch kein freies Stickstoffsesquioxyd, sondern Nitrosylschwefelsäure (Gleichung 1) entsteht. Würde im hinteren Teil des Kammersystems ein irgend erheblicher Überschuß von Stickoxyd über das Verhältnis $\text{NO} + \text{NO}_2$ hinaus längere Zeit bestehen, so müßte er sich zu Stickstoffdioxyd oxydieren, und dieses müßte in Berührung mit Wasser oder Schwefelsäure in Salpetersäure übergeführt werden, welche in diesem Teil der Kammer, wo viel zu wenig Schwefeldioxyd vorhanden und die Temperatur zu niedrig ist, um viel Salpetersäure zu reduzieren, beständig genug ist, um nachgewiesen zu werden. Bei normalem Kammerbetrieb läßt sich jedoch dort keine Salpetersäure nachweisen.

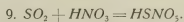
Im ersten Teil des Kammersystems, welches mit weißen Nebeln erfüllt ist, herrscht die höchste Temperatur und ist die Säurebildung am lebhaftesten. Für diesen Kammerteil haben LUNGE und NAEF sowie RETTER das Vorhandensein eines Überschusses von Stickoxyd gegenüber dem Verhältnis gleicher Moleküle $\text{NO} + \text{NO}_2$ nachgewiesen. Dort ist die Möglichkeit für Reaktion 5 sowie die folgende gegeben:



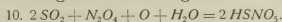
Das dort entstehende Stickoxyd trifft auf einen großen Überschuß von Schwefeldioxyd und Sauerstoff, mit welchem es, wie folgt, Nitrosylschwefelsäure bildet:



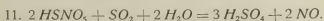
Die oben erörterte Möglichkeit des Auftretens von Salpetersäure ist hier gegeben. Diese würde jedoch umsomehr, als sie in Dampfform vorhanden sein müßte, beim Zusammentreffen mit überschüssiger Schwefelsäure nach folgender Reaktion reduziert werden:



Die in diesem Kammerteil herrschenden Verhältnisse sind analog denjenigen in dem ihm unmittelbar vorhergehenden Gloverturm. Das Stickoxyd findet im vorderen Teil der Kammer solchen Überschuß von Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser, daß die Bildung von N_2O_4 entweder ganz ausgeschlossen ist, oder lokal gebildete kleine Mengen sofort nach folgender Gleichung absorbiert werden:



Aus diesen Erörterungen ergibt sich, daß im ersten Teil der Kammer Stickdioxyd nicht in merklichen Mengen zu bestehen vermag, so daß die Schwefelsäurebildung nach Gleichung 7 und 5 keine wesentliche Rolle spielen kann. Die großen Mengen des im ersten Teil des Kammersystems vorhandenen Stickoxyds führt LUNGE auf die analog wie im vorhergehenden Gloverturm erfolgende Einwirkung der schwefligen Säure auf nitrose Schwefelsäure zurück.



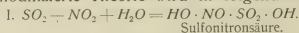
Durch diese Reaktion wird mehr Stickoxyd gebildet als durch diejenige von Gleichung 7.

Zu analogen Schlüssen wie LUNGE gelangt SOREL (Fabrikation de l'Acide sulfur. und *Z. angew. Ch.* 1889, 265) auf Grund seiner Versuche über Einwirkung von Stickoxyden auf schweflige Säure in inerten Gasen.

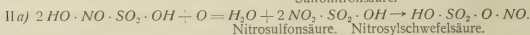
Aus den sämtlichen Ergebnissen zieht LUNGE folgende Schlüsse: Die Hauptreaktionen zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure aus Schwefeldioxyd, Sauerstoff und salpetriger Säure erfolgt nach Gleichung 1 und ihre darauffolgende Zersetzung beim Zusammentreffen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure nach Gleichung 2. Dabei ist es gleichgültig, ob das Gemisch $NO + NO_2$ oder die Verbindung N_2O_3 reagiert, an deren Stelle auch das in analoger Weise wirkende Hydrat eingeführt werden kann, da beide genau gleich wirken. Außer diesen Hauptreaktionen tritt im ersten Teil des Kammersystems eine Reihe von Nebenreaktionen ein, wo die Nitrosylschwefelsäure zum Teil durch einen Überschuß von Schwefeldioxyd denitriert wird (Gleichung 11) und das dabei entstehende Stickoxyd sich direkt mit Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser zur Neubildung von Nitrosylschwefelsäure vereinigt (Gleichung 8). Alle anderen angeführten Reaktionen spielen nur eine untergeordnete Rolle im Bleikammerprozeß. „Freies N_2O_4 “ tritt in normal arbeitenden Kammern nicht auf.

Infolge neuerer Arbeiten (LUNGE und BERL, *Z. angew. Ch.* 1906, 807, 857, 881ff.), welche wesentlich auf Grund von Kontroversen mit RASCHIG über dessen Theorie (s. u.) veranlaßt wurden, gestaltete LUNGE seine Theorie dadurch noch weiter aus, daß er intermediär vor der Nitrosylschwefelsäure Sulfonylensäure, H_2SNO_5 (s. S. 203), entstehen läßt, da diese nachgewiesenermaßen im Verlauf des Kammerprozesses entstehen kann. Er tut dies aus dem Grunde, weil die linke Seite der Gleichung 1 zu viele Molekeln als aufeinander reagierend annehmen muß.

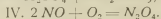
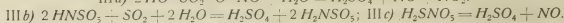
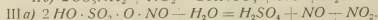
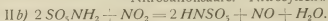
Seine derartig modifizierte Theorie wird in folgenden Formeln ausgedrückt:



Sulfonylensäure.

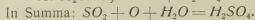
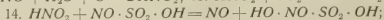


Nitrosulfonsäure. Nitrosylschwefelsäure.



In diesen Gleichungen tritt die sauerstoffübertragende Wirkung der Nitrosylschwefelsäure sehr stark hervor. Reaktion I und II zeigen die Bildung der Sulfonylensäure und dann diejenige der Nitrosylschwefelsäure, deren tautomere Form die Nitrosulfonsäure ist. Die Reaktionen IIa und b verlaufen nebeneinander, je nachdem freier Sauerstoff oder Stickstoffdioxyd in der Gasmischung an einem bestimmten Ort vorliegt. Die Reaktionen unter III umfassen die schwefelsäurebildenden Reaktionen. Die nebeneinander verlaufenden Reaktionen IIIa und b zeigen den Einfluß von mehr Wasser und von weniger Wasser bei gleichzeitiger Gegenwart von schwefliger Säure. IIIc veranschaulicht die Spaltung der Sulfonylensäure, soweit sie nicht durch die wegen des in der Kammer überall vorhandenen Überschusses von O und NO_2 hauptsächlich eintretenden Reaktionen IIa und b erfolgt ist.

RASCHIG'S Theorie. Weniger exakt in ihrer Beweisführung als die LUNGESCHE Theorie ist diejenige von RASCHIG (A. 241, 242; 248, 123; B. 21, 3223; *Ch. Ind.* 1888, 570). Gestützt auf seine Arbeiten über die Einwirkung von salpetriger Säure auf schweflige Säure (s. S. 201; *Z. angew. Ch.* 1904, 1398) nimmt RASCHIG an, daß das Stickoxyd über N_2O_3 in salpetrige Säure übergeführt wird, welche dann durch Zusammentreffen mit schwefliger Säure in die hypothetische Dihydroxylamin-sulfosäure $(HO)_2N \cdot SO_3H$ (deren Herstellung in freiem Zustande RASCHIG selbst bezweifelt) oder deren Anhydrid, die Nitrosulfonsäure $NO \cdot SO_3H$, übergehen. Diese wird durch weitere Reduktion mittels salpetriger Säure in Nitrosulfonsäure (s. S. 203) übergeführt. Durch überschüssige salpetrige Säure soll der Körper in NO , H_2SO_4 und H_2O zerfallen und folgend das NO wieder zu salpetriger Säure oxydiert werden.



Weder die von RASCHIG zur Stütze seiner Theorie noch weiter angezogenen intermediär entstehenden hypothetischen Körper noch die Bildung erheblicher Mengen von Stickoxydul, Hydroxyl-

amin und Ammoniak sind in den Bleikammern beobachtet worden, (s. auch DIVERS, *J. Ch. I.* 1904, 1170; 1911, 594). Für RASCHIGS Theorie ist die Bildung von salpetriger Säure, der er direkt die Rolle eines Katalysators zuschreibt (*Z. angew. Ch.* 1907, 694), unumgänglich nötig. Ihre Entstehung erklärt er nach Gleichung 12, deren Reaktionsverlauf unwahrscheinlich ist, da bei Einwirkung von Stickoxyd in Gegenwart von Sauerstoff auf Wasser quantitativ Salpetersäure entsteht (s. S. 200). Nur bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure erfolgt Entstehung von salpetriger Säure, jedoch in Form von Nitrosylschwefelsäure, deren Bildung RASCHIGS nicht anerkennt, da sie im Widerspruch zu seiner Theorie steht (*Z. angew. Ch.* 1904, 1059 ff.; 1906, 807, 857, 881). Gezwungen läßt der Umstand RASCHIGS Theorie erscheinen, daß er die für seine Theorie der Salpetrigsäurebildung nötige Entstehung von Stickstoffs sesquioxyd mit einer Erklärung der Unrichtigkeit von AVOGADROS Gesetz verfißt.

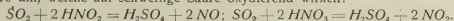
Theorie von TRAUTZ. Umfassende physikalisch-chemische Untersuchungen, zum Teil mit Hilfe neuer Untersuchungsmethoden (*Ch. Ztrbl.* 1904, I, 1301), führten TRAUTZ zu folgenden Schlüssen. Mit Salpetersäure als Katalysator im Bleikammerprozeß treten, da sich eine Reihe von Reaktionen superponieren, sehr komplizierte Verhältnisse auf. NO bildet mit $HNO_3 + H_2O + H_2SO_4$ Nitrosylschwefelsäure. Bei höherer Konzentration der Schwefelsäure entsteht daneben Stickoxydisulfosäure $NO(HSO_3)_2$. Bei einem Gehalt der Schwefelsäure von 52% H_2SO_4 ist der Prozeß bei allen Temperaturen zwischen 22° und 82° rasch umkehrbar, auch in 55%iger Schwefelsäure bei 82°.

Er folgert daraus weiter, daß zwar RASCHIGS Theorie aus möglichst wenig Eigentümlichkeiten der in Rede stehenden Stoffe möglichst viele der nachweislich eintretenden Reaktionen ableiten läßt, daß aber gerade ihre wichtigsten Reaktionen noch nicht als unter den Bleikammerbedingungen eintretend nachgewiesen seien. Nach TRAUTZ treten einige oder sämtliche nachfolgenden Reaktionen in der Bleikammer auf:

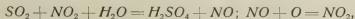
- I. $NO + NO_2 + H_2O = 2 HNO_2$;
- II. $2 HNO_2 + 2 HSO_3H = 2 NO \cdot SO_3H + 2 H_2O = NO(SO_3H)_2 + NO + 2 H_2O$;
- III. $NO(SO_3H)_2 + 2 HNO_2 = 3 NO + 2 H_2SO_4$;
- IV. $2 NO + O + 2 H_2SO_4 = 2 HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot NO + H_2O$;
- V. $2 HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot NO + 2 H_2O + NO(SO_3H)_2 = 4 H_2SO_4 + 3 NO$;
- VI. $HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot NO + H_2O = HNO_2 + H_2SO_4$.

Durch neuere Arbeiten mit vollkommenen genauen Apparaten über die Geschwindigkeit der Vereinigung von Stickoxyd mit Sauerstoff werden von BODENSTEIN (*Z. angew. Ch.* 1918, 145) in eklatanter Weise die LUNGESchen Theorien bestätigt und RASCHIGS Ansichten völlig widerlegt. Aber gleichzeitig lassen sich aus der heute möglichen genauen Analyse des Vorganges der Auflösung der Stickoxyde in Lauge oder Schwefelsäure die Tatsachen ermitteln, die seinerzeit RASCHIG die Gründe zu der heute nicht mehr aufrecht zu erhaltenden Anschauung vorgetäuscht hatten, als fände der Vorgang in 2 Stufen statt, einer höchst geschwinden, die zu N_2O_3 führt, und der ihr folgenden wesentlich langsameren, der Umwandlung des letzteren zu NO_2 .

Trotzdem DAVY (s. S. 203) schon bewiesen hatte, daß die Oxydation der Schwefelsäure mittels Stickoxyde unter Bildung von Zwischenprodukten erfolgen müsse, fehlt es nicht an Anhängern der ältesten Theorie von CLÉMENT und DESORMES (s. S. 203), welche annehmen, daß die Oxydation direkt erfolge und die Zwischenprodukte nur unwesentliche Nebenreaktionen seien. Vertreter dieser Richtung, welche einen Reaktionsverlauf im Sinne von Gleichung 5 und 6 annehmen, sind R. WEBER (S. 204), HURTER (*Soc.* 1882, 49, 83) und JURISCH (*Ch. Ind.* 1910, 237). Dieser nimmt weiter an, daß der entstehende Schwefelsäurenebel beim Niedersinken nitrose Verbindungen (N_2O_3 ev. auch NO_2) mitreißt, wodurch die Bodensäure nitros wird. In der Bodensäure setzen sich diese Körper im Sinne von BERZELIUS sowie nach FÖRSTER und KOCH (*Z. angew. Ch.* 1908, 2219) in Salpetersäure und salpetrige Säure um, welche auf schwellige Säure oxydierend wirken:



Alle von LUNGE und RASCHIG nachgewiesenen Reaktionen sollen nach JURISCH nur unter abnormen Verhältnissen stattfinden. WENTZKI (*Z. angew. Ch.* 1910, 1707) sowie REYNOLD und TAYLOR (*J. Ch. I.* 1912, 367) stellen dazu eine oxydative Wirkung des Stickdioxyds nach folgendem Schema in den Vordergrund:



ohne stichhaltige Beweise dafür zu erbringen (s. auch S. 205). Dagegen weist schon DAVY darauf hin, daß ein derartiger Reaktionsverlauf bedingen müßte, daß SO_2 und NO_2 schon in Abwesenheit von Wasser unter Bildung von NO und SO_3 aufeinander einwirken, was durchaus nicht der Fall ist (*Z. angew. Ch.* 1910, 2241). Überdies weist HEMPEL mit seinen Mitarbeitern (*Z. angew. Ch.* 1914, 218, 312, 407) nach, daß N_2O_3 viel langsamer unter den in der Bleikammer gegebenen Bedingungen als das Gemisch N_2O_3 reagiert.

Im Einklang damit stehen RASCHIGS Mitteilungen über Beobachtungen aus der Praxis, wonach der Kammerprozeß nicht, wie man auf Grund des Massenwirkungsgesetzes vermuten könnte, und wie es die Theorien von JURISCH und WENTZKI unbedingt erfordern, umso schneller und vollständiger vor sich geht, je mehr Sauerstoff zugegen ist, sondern daß die Erzeugung der Schwefelsäure in den Kammern mit der Vermehrung des Sauerstoffs nur bis zu einem gewissen Optimum des Sauerstoffgehalts steigt und bei Überschreitung des Optimums wieder sinkt, eine Tatsache, die

unvereinbar mit einer Theorie der direkten Oxydation der schwefligen Säure unter dem katalysierenden Einfluß der Stickoxyde ist.

Gasbewegung in den Bleikammern. Die geschilderten Reaktionen in der Bleikammer werden in ihren einzelnen Phasen von dem Temperaturwechsel geleitet, welchen die Gase in ihr erleiden.

Die Vorwärtsbewegung der Gase wird durch einen besonderen Zugerreger (s. Zugregulierung, S. 230) bewirkt. Nach der heute noch im allgemeinen geltenden ABRAHAMSSCHEN Theorie (*Dingler* 245, 216) begegnet der in die oblonge Bleikammer eintretende Gasstrom einer Gasmischung, deren Temperatur und Zusammensetzung sich nur wenig von seiner eigenen unterscheidet, und breitet sich deshalb über den ganzen Vorderteil der Kammer von oben nach unten aus, worauf er durch den Zug in der Kammer langsam über deren ganzen Querschnitt fortgeführt wird. Die durch die Reaktionen in der Kammer entwickelte Wärme erhöht die Temperatur im Innern, während ein Teil der derart freigewordenen Wärme an den Außenwänden und an der Decke durch Ausstrahlung entzogen wird. Der so verursachte Unterschied der Temperatur und der Dichte der Gase führt zu ihrem Aufstieg im Zentrum des Längsschnitts und ihrem Herabfallen an den Kammerwänden. Daher bewegen sich die Gase in senkrechten Schichten im rechten Winkel zur Längsachse der Kammer von vorn nach hinten fort, wobei jedes einzelne Gasmolekül eine Spirallinie beschreibt, deren Achse mit der Längsachse der Kammer parallel ist, wobei nach LUNGE und SOREL jedes kleinste Säureteilchen je nach dem Wechsel der Dampfspannungen zunächst im Innern der Kammer konzentriert und in der Nähe der Kammerwände wieder verdünnt wird. Da aber eine größere Konzentration der Säure die Fixierung von Salpetergasen durch Schwefeldioxyd und Sauerstoff in Form von Nitrosylschwefelsäure und, in größerer Verdünnung, die Zersetzung dieser Verbindung in Schwefelsäure und Stickstoffsessquioxyd begünstigt, folgt, daß die Bildung von Nitrosylschwefelsäure hauptsächlich im Innern und diejenige von wirklicher Schwefelsäure hauptsächlich in der Nähe der Wandungen eintritt.

Nähert sich der Gasstrom dem Ende der Kammer, so wird er an Schwefeldioxyd ärmer und die in ihm erfolgenden Reaktionen werden weniger intensiv. Die Temperatur von der Kammermitte ab bis zum Kammerende sinkt in der Mitte fast nicht mehr, und an den Wänden nur um 2°. In diesem hinteren Kammerteil ist die Säure im Innern verdünnter und weniger imstande, Stickstoffsessquioxyd und Schwefeldioxyd in Form von Nitrosylschwefelsäure zu fixieren, umsoweniger, da die nur noch vorhandenen geringen Mengen von Schwefeldioxyd die Reaktion ohnehin erschweren. In der nun folgenden zweiten Kammer tritt eine plötzliche Wiederbelebung des Prozesses ein, wahrscheinlich dadurch, daß die Gase beim Übergang eine innigere Mischung, speziell der gasförmigen und der nebelförmig-flüssigen Teilchen, erleiden.

Übersichtlich sind diese Verhältnisse aus den LUNGE-SORELSCHEN Kurven (Abb. 84) zu ersehen. Die Abszissen entsprechen darin den Orten in der Länge der Kammer, an denen die Reaktionen stattfinden, welche in Prozenten der Umsetzung von SO_2 in H_2SO_4 in die Ordinaten aufgetragen sind.

Rohmaterialien zur Gewinnung der Schwefligsäureröstgase. Unter diesen spielt der elementare Schwefel in Europa nur eine untergeordnete Rolle. Weitaus die Hauptmenge der Schwefelsäure wird aus sulfidischen Erzen (Eisenkies, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz) gewonnen. Daneben haben noch die Trockenreiniger-Masse der Gasanstalten sowie der aus verschiedenen Quellen anfallende Schwefelwasserstoff eine gewisse Bedeutung.

I. Schwefel (s. Bd. X, 121).

II. Schwefelerze. A. Pyrite. 1. Eisendisulfide, FeS_2 (theoretisch 46,6% Fe, 53,4% S), kommen in 2 isomorphen Formen als Pyrit und Markasit (s. Bd. IV, 493) vor. Sie entzündeten sich bei 400–500° an der Luft, um dann ohne weitere Wärmezufuhr zu Schwefeldioxyd und Eisenoxyd zu verbrennen. Beim Lagern an der Luft ist der Pyrit ziemlich beständig, während sich der Markasit in kurzer Zeit namentlich beim Lagern in feuchter Atmosphäre unter Bildung von Ferrosulfat, Ferrisulfat und Schwefelsäure unter großer Wärmeentwicklung zersetzt.

Beide Sulfide treten häufig in Sedimentbildungen aller Formationen, auch in den Steinkohlenlagerstätten, auf. In tonartigen Aggregationen und in bituminösen Schiefern findet sich im allgemeinen die Markasitform vor. Der derbe Handelspyrit zeigt meist schiefergraue Farbe und ist häufig mit anderen Sulfiden vermengt. Pyrite von verschiedenen Fundorten enthalten außer Gangart und deren Bestandteilen kleine, sehr wechselnde Mengen von Se, Te, Sb, Bi, Tl, Co, Mn, selten Ag und Au, letzteres besonders Kiese von Borneo. Die „gewaschenen“ spanischen Kiese (s. d.) enthalten außerdem geringe Mengen von Sulfaten (0,1–0,5% SO_4 und mehr) sowie Spuren von Chloriden.

2. Magnetkies, Pyrrhotit (rhomboedrischer Pyrit), Fe_7S_8 (theoretisch 60,5% Fe, 39,5% S), rhomboedrisch, meist derb, gelb bis kupferrot. Spez. Gew. 4,4–4,7, Härte 3,5–4,5, ist häufig den Handelspyriten beigemengt. Er kommt jedoch auch für sich in großen Lagern und Gängen vor. Die Abröstung des aus solchen gewonnenen Erzes bereitet Schwierigkeiten, weshalb es für die Schwefelsäuregewinnung bisher wenig Bedeutung erlangte. Kupferhaltige Pyrrhotite werden zusammen mit Pyriten in Tennessee im Gebläseschachtofen abgeröstet und die Röstgase zur Schwefelsäurefabrikation nutzbar gemacht (s. S. 256).

3. Kupferkies (Kupferpyrit) (s. Bd. VII, 379) ist häufig dem Eisenkies beigemengt und beeinflusst durch seine Eigenfärbung häufig diejenige des Pyrits.

Vorkommen der Pyrite. In Deutschland befindet sich das größte Pyritlager bei Meggen in Westfalen. Das auf $4\frac{1}{2}$ Millionen t geschätzte, wegen seiner Farbe als Graueisenkies bezeichnete Erz wird in einer Breite von 4 km, bei einer Mächtigkeit von 1,5–3 m abgebaut. Es kommt sowohl in dichten Massen wie in Nestern, in einem schwerspathaltigen Gestein eingebettet, vor. Bei einem Gehalt von rund 6% Zink, der ein völliges Ausbrennen sehr erschwert, besitzt dieser Pyrit nur einen sehr geringen Arsengehalt. Eigentümlich für einige Meggener Gruben ist ein verhältnismäßig großer Gehalt ihrer Erze an Thallium, welches sich beim Abrösten in Stückeröfen im Flugstaub der Züge zwischen Pyritöfen und Glover als Sulfat vorfindet. Trotz der Gutartigkeit des Meggener Pyrits beim Abrösten wurde er bis vor dem Weltkrieg nur in bescheidenem Maße abgebaut, da seine Abröstung sich für die meisten Werke ungünstiger stellte als die ausländischer Pyrite. Mit Beginn des Krieges wurden diese Schwefelkieslager schnellstens erschlossen.

Kleinere Pyritlager befinden sich in Schwelm in Westfalen, wo sie in einer Mächtigkeit von 3–10 m auf einer Fläche von ca. 600 000 qm anstehen, bedeckt von einem reichen Eisenstein. Der Kies besteht zu $\frac{2}{3}$ aus mehlförmigen Massen mit eingesprengten kristallinischen Stücken. Weiter finden sich noch kleinere Lager von Pyrit bei Goslar, bei Merzbach in Schlesien, an mehreren Orten am Rhein und auf der Insel Wollin.

In Österreich finden sich bedeutende Vorkommen, die für Schwefelsäurefabrikation verwendet werden, bei Panzendorf und Tessenberg in Tirol sowie in Steiermark vor.

Die böhmischen Vorkommen gelten als schwefelarm. Ungarn ist reich an Kiesen, die zum Teil auch kupferhaltig sind. Bekannt ist besonders der dekrepitierende Kies von Schmöllnitz bei Kaschau, ferner Oradna (Nordungarn), Perneck bei Preßburg, wo Pyrite, die frei von As, Te und Se sind, in großer Mächtigkeit anstehen.

In England finden sich keine Pyritlager von erheblicher Bedeutung. Ausgedehntere Lager kommen jedoch in Irland vor. Desgleichen ist die Förderung von Belgien unbedeutend.

Frankreich besitzt Lagerstätten an der Rhône (Chessy und Saint-Bel), wo auch schwach kupferhaltige Kiese vorkommen, sowie im Süden im Departement Gard und in der Ardèche. Viele französische Pyrite sind fluorhaltig.

Italien weist eine Anzahl kleinerer Pyritvorkommen auf, von denen die bekanntesten sich in Agordo (Cadore) und in Sizilien befinden.

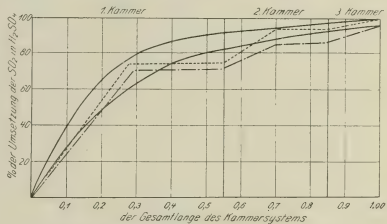


Abb. 84. Reaktionskurven nach LUNGE und SOREL.

— SORELS theoretische Kurven: obere bei normalem Kammerbetrieb (Abgase 0,5% SO_2); untere bei SO_2 -Überschuß (Abgase 4,0% SO_2). — LUNGES Betriebskurven: obere und untere entsprechend der SORELS.

Schweden besitzt Pyrite zu Fahlun, die sich gut abbrennen. Sie werden wegen der schwierigen Transportverhältnisse nur in geringen Mengen nach England und Deutschland exportiert. Ein neuerer Fundort ist Stockware, wo man mit einer Mächtigkeit von 25 *Million. t* eines 40%igen Schwefelkieses rechnet.

In Norwegen befinden sich ergiebige Lager von zum Teil auch kupferhaltigen Pyriten. Sie sind meist sehr hart, brennen gut ab, schlacken sehr wenig und sind völlig oder nahezu arsenfrei. Infolge hoher Arbeitslöhne und Frachten konnte der norwegische Pyrit vor dem Krieg mit dem spanischen auf dem Weltmarkt nicht konkurrieren und übte infolgedessen keinen Einfluß auf die Feststellung der Weltmarktpreise aus.

Spanien und Portugal. Das größte bekannte Pyriterzlager besitzt die Pyrenäische Halbinsel. Es erstreckt sich dort parallel der Sierra Morena von der Westgrenze der Provinz Sevilla an, über das südlich dieses Gebirgszugs gelegene Hügelland, durch Portugal hinüber bis zum Atlantischen Ozean, insgesamt in einer Länge von ungefähr 170 *km* und einer Breite von 20–30 *km*. Die Lagerstätten erstrecken sich in einer Art linsenförmiger Einlagerung bei einer Mächtigkeit von 40–60 *m* auf Längen von 300–400 *m* an reinem Kies, ohne wahrnehmbare Gangartmengen, in kristallinen tonigen Schiefern. Vornehmlich dort, wo sie von Felsitporphyren und Quarziten durchbrochen sind, liegen sie so zutage, daß sie vielfach durch Tagebau ausgebeutet werden. Der Gehalt an Kupfer beträgt gewöhnlich 2–2½%. Einzelne Stellen sind mit kleinen vertikalen Zonen von „schwarzem Pyrit“, welcher 10–14% Kupfer enthält, durchsetzt und wurden schon seit uralter Zeit von Phöniziern und Römern auf Kupfer verarbeitet. Fast völlig kupferfreie, sehr reine Pyrite kommen bei Aguas Teñidas vor.

Die Haupthafenplätze sind Huelva, San Lucar de Guardiana und Pomarone. Die Gruben sind ausschließlich im Besitz englischer und französischer Gesellschaften, von denen die bedeutendsten sind: die THARSIS SULPHUR & COPPER CO., die RIO-TINTO-GESELLSCHAFT, die HUELVA COPPER AND SULPHUR MINES und die kleineren BNITRON PYRITES COMPANY. Erze der portugiesischen Grube San Domingo kommen unter der Bezeichnung Masons Erz als besonders gute Pyrite in den Handel. Die spanischen und portugiesischen Kiese besitzen einen Gehalt von 46–50% Schwefel bei 3–4% Kupfer, welcher Metallgehalt meist mit dem Abbrand wieder an die Eisenhütten der Gesellschaften zurückgegeben wird.

Die Kiese werden sowohl als Stückkiese wie als Feinkiese gehandelt. Einige wenige Sorten dekrepitieren beim Abrösten (wahrscheinlich infolge eines geringen, an Zeolithe gebundenen Wassergehalts), so daß sie sich nicht in den Kilns verarbeiten lassen.

Seit geraumer Zeit kommen auch „gewaschene Kiese“ in den Handel, namentlich von Rio Tinto und Pomarone aus, welche nach dem Bd. VII, 434 beschriebenen Verfahren entkupfert wurden. Das so behandelte Erz kommt mit einem Wassergehalt von 5% zur Verladung und besitzt meist (in der Trockensubstanz) 49,5% Schwefel und 0,2–0,5% Kupfer.

Russische Pyritvorkommen finden sich im Ural, im Kaukasus und in Zentralrußland. Einige russische Pyrite enthalten viel Kohle, weshalb sie für das Kontaktverfahren unverwendbar sind. Viele Sorten von Uralkies zerfallen beim Abrösten, wodurch erhebliche Staubentwicklung bedingt ist. In Nordwestrußland und den daran angrenzenden polnischen Gebieten werden infolge der Frachtverhältnisse fast ausschließlich spanische Pyrite verarbeitet (s. auch *Z. angew. Ch.* 1917, III, 331).

In den Vereinigten Staaten von Amerika kommen eine große Zahl schwefelreicher, auffälligerweise meist arsenfreier oder doch arsenarmer Pyrite, welche gutartige Eigenschaften beim Abrösten zeigen, vor. Bemerkenswert sind besonders folgende: New-Hampshire (Milangruben), Virginien (Arminius Copper Mines Co.), Alabama (Pyriton, Clay County), Californien (Oakland Alabama County), Georgia (Acworth, Cherokee County), Illinois und Indiana (als Nebenprodukt beim Abbau von Kohle), Massachusetts (Grube Charlemont, Davis County), Ohio (fördert Pyrit aus Kohle), Pennsylvania.

Während des Krieges erlangte die Pyritgewinnung von Canada (Albertmine und Crowmine u. a.) und Neufundland (Kupferkies) einige Bedeutung.

Abhandlungen über das Wertverhältnis zwischen reichen spanischen und ärmeren norwegischen Kiesen s. *Ch. Ztg.* 1913, 1219; 1914, 2, 59, 318.

Schwefelkies, Markasit u. a. Schwefelerze.

	1913		1912	
	<i>t</i>	1000 M.	<i>t</i>	1000 M.
Einfuhr . . .	1 026 919	25 326	1 073 285	24 246
Frankreich . .	23 952	551	24 305	535
Norwegen . . .	49 117	1 130	43 690	874
Portugal . . .	53 575	1 232	45 275	951
Spanien . . .	849 050	21 226	901 230	20 728
Türkei . . .	40 579	954	39 034	859

dessen allmählich auf etwa 900 000 *t* im Jahre gesteigert. Ein großer Teil der während des Krieges hergestellten Schwefelsäure wurde aus Meggener Erzen gewonnen; daneben spielte die aus Zinkblende gewonnene Säure eine gewisse Rolle. Die Einfuhr von ausländischen Kiesen in den Jahren 1914/15–1918 erreichte etwa ⅓ der im Jahre 1913 eingeführten Menge; davon stammten 1917 etwa 50 000 *t* aus der serbischen Grube Bor.

Der deutsche Bedarf an Schwefelkies aller Art vor dem Kriege betrug jährlich etwa 1,3 *Million. t*; davon wurden etwa 1,1 *Million. t* durch Einfuhr gedeckt; der Rest von etwa 200 000 *t* wurde aus inländischer Förderung, vorwiegend aus dem Meggener Schwefelkiesvorkommen, geliefert. Letztere Kiese waren aber wegen ihres hohen Zinkgehaltes den ausländischen Erzen bedeutend nachstehend und nicht sehr beliebt. Während des Krieges war aber die deutsche chemische Industrie fast ausschließlich auf die Meggener Erze angewiesen, und die Förderung wurde infolge-

Der Pyrit wird nach dem genau ermittelten Schwefelgehalt gehandelt. Dieser wird in der aus größeren Partien sorgfältig gezogenen Durchschnittsprobe mittels der LUNGESCHEN Methode nach Ausfällung des Eisens mit Ammoniak bestimmt

Neuere Analysen von Handelspyriten verschiedener Vorkommen.

Bezeichnung	S	Fe	Cu	Zn	As	Pb	Diverse	Gang- art
Deutschland.							<i>Mn, Co, Ni</i>	
Meggen	40,5	42,0	—	7,5	0,07	0,3	Spur	6
Spanien.								
Rio Tinto, kupferhaltig . .	49,0	43,55	3,2	0,35	0,47	0,93	—	3,45
Rio Tinto, Waschkies . .	49,6	43,55	0,4	0,4	0,34	0,85	—	3,1
Tharsis	49,5	44,0	0,7	0,25	0,2	0,3	—	—
Perrunal	49,5	45,0	0,5	0,1—0,2	0,2—0,3	0,15—2	—	—
Platon, kupferhaltig . . .	46,2	42,0	3,0	0,75	0,29	0,17	—	—
Platon, kupferarm	46,85	41,9	0,35	0,4	0,2	0,08	—	—
Pena	47,26	42,3	0,22	0,57	0,02	0,25	—	—
La Joya	49,5	43,8	0,47	0,8	0,37	0,76	—	—
Tinto Santarosa	43,87	42,12	2,5	0,15	1,09	0,2	—	1,09
Sevilla	45,0	43,1	0,6	2,81	0,5	2,01	—	—
Portugal.								
Pomaron	48,5	42,5	0,52	0,72	—	—	—	—
Italien.								
Montecatini	47—48	43—44	—	—	Spur	Spur	—	—
Agordo	45—48	39—42	1	0,5—1	0,2	0,5	—	—
Skandinavien:								
a) Norwegen.								
Orkla	39,74	36,4	3,5	1,65	0,07	—	—	5
Sulitelma	45,0	40,0	3,5	1,0	—	0,03	—	5—6
Foldal	47,0	42,0	2,5	0,6	Spur	Spur	—	—
Röstvangen	42—43	42,0	2,5—3	0,9	0,01	—	—	—
Bossmo	48,42	42,81	—	—	0,0056	—	—	—
Röros	45,0	42,0	2,25	4,75	—	0,08	—	—
b) Schweden.								
Falun	41,42	39,0	0,32	4,60	0,012	1,19	—	10
Frankreich.								
Saint Bel.	49,0	43,0	Spur	Spur	0,02	0,08	—	—
Österreich.								
Tessenberg	40,0	40,0	0,6	1,5	Spur	0,3	—	5
Ungarn.								
Pernek	37,7	33,3	0,02	0,31	—	—	—	22,3
Tsch.-Slowakei.							<i>Ca, Mg</i>	
Schmölnitz	45,2	38,0	0,56	0,8	0,19	0,27	Spur	—
Polen.								
Strzemieszyce	51,3	46,7	0,26	—	0,25	—	—	0,44
Serbien.								
Maidanpek	40,0	42,1	0,83	0,31	0,04	0,01	—	—
Rumänien.								
Oradna	45,3	42,3	0,15	1,1	Spur	—	—	—
Altan Tepe	41,8	37,8	4,4	—	—	—	—	13,0
Griechenland.								
Kassandra	49,0	43,5	0,25	0,2	0,25	0,2	—	—
Vereinigte Staaten.								
New Hampshire (Milan- mine)	46,0	40,0	3,75	4,0	Spur	—	—	6,25
Virginien	49,5	43,5	0,5	—	—	—	—	6,4
Sulphur Mines Co. of Vir- ginia	40,6	37,3	1,0	1,9	Spur	—	—	10,5
Davis Sulphur Ore Co., Franklin Co. (Mass.) 1891	42,1	35,4	1,4	5,5	—	—	—	6,1
Capelton, Canada	40,21	35,2	5,10	—	—	—	8,0	12,0

Produktion verschiedener Länder an Schwefelkies in t (für die Jahre 1908–1909 nach *Mineral Ind.* aus amtlichen Quellen).

	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918
Belgien	351	214	213	122	148	268	—	—	—	—	—
Bosnien	13 238	—	571	—	—	268 600	169 200	—	—	—	—
Deutschland	216 000	195 060	215 708	217 000	242 000	311 000	—	441 600	—	steigt bis	900 000
Frankreich	289 233	268 432	250 432	270 000	282 000	—	—	—	—	—	—
Großbritannien	9 448	8 429	10 393	10 000	11 000	12 000	12 000	11 000	11 000	8 000	—
Canada	42 204	57 718	48 871	74 000	72 000	144 000	204 000	260 000	280 000	366 000	403 240
Italien	129 647	130 152	165 688	170 000	278 000	317 000	336 800	360 000	410 000	500 000	—
Japan	33 867	27 066	78 418	74 000	75 000	115 000	116 000	67 500	91 000	—	—
Norwegen	264 891	278 352	322 000	350 000	430 000	451 000	415 000	525 000	300 000	300 000	300 000
Österreich-Ungarn	97 268	97 412	92 464	100 000	104 000	106 600	102 000	—	—	—	—
Portugal ¹	801 359	194 861	176 300	477 000	481 000	377 500	13 400	76 000	98 000	—	—
Schweden	29 103	15 850	25 445	30 000	32 000	34 000	33 000	—	—	—	—
Spanien ²	80 135	2 955 000	3 370 000	3 605 000	3 440 756	2 903 554	—	2 325 288	3 089 050	2 028 000	1 322 000
Serbien	57 760	—	50 000	82 000	—	—	—	—	—	—	—

¹ Die Zahlen für Portugal beziehen sich nur auf kupferige Pyrite.

² Für Spanien ist für 1908 der Pyrit, aus dem Kupfer gewonnen wird, nicht mit inbegriffen.

Verbrauch an Pyrit in 1000 t.

Land	1908		1909		1910		1911		1912		1913		1914		1915		1916		1917		1918	
	P ¹	E ¹	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E	P	E
Deutschland	219	659	197	691	215	792	217	862	—	—	—	—	589,2	441	—	steigend	—	steigend	—	900	—	—
Vereingte Staaten	223	668	247	688	238	807	300	1001	350,9	970,8	336	—	570,8	—	—	400	steigend	—	steigend	—	460	—
England	9	780	8	791	9	812	9	892	—	—	—	—	11,6	10,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Frankreich	240	347	240	350	240	380	240	450	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Italien	131	164	149	150	170	115	170	115	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Österreich	95	130	98	141	100	153	100	150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

¹ P = Eigenproduktion. — E = Einfuhr.

(s. *Lunge-Berl* 1, 322. Dort finden sich auch genaue Angaben über die Ermittlung des Kupfer- und Arsengehalts, welcher letzterer besonders für Kontaktanlagen von Wichtigkeit ist).

B. Zinkblende (s. Zink). Nach HÄNISCH und SCHRÖDER (*Ch. Ind.* 1884, 118) ist der Schwefelgehalt gewöhnlicher schlesischer Blenden 23–37% und derjenige geringwertiger 8–21% S.

Über Wirkungen eines Bleigehalts beim Röstprozeß s. d. S. 217.

Bemerkenswert ist, daß viele Blenden fluor- und quecksilberhaltig sind. Vom Fluorgehalt machen sich selbst die geringsten eben noch nachweisbaren Spuren beim Kontaktverfahren und bereits 0,01–0,2% beim Kammerverfahren (s. Gloverturn, S. 247) störend bemerkbar. In einigen rheinischen Blenden findet sich 0,02% Quecksilber und in solchen von Asturien 0,135%. Durch den Quecksilbergehalt kann Beschädigung von Kammerwänden eintreten. Über Quecksilber als Kontaktgift bei den Platinkontaktverfahren s. Bd. VII, 198.

Die genaue Ermittlung des Schwefelgehalts der Zinkblende geschieht am besten nach der Methode von LUNGE-STIERLIN (*Z. angew. Ch.* 1905, 1923). Bestimmung des Fluors in Blende s. *Z. angew. Ch.* 1901, 103.

C. Bleiglanz (s. Bd. II, 582 f.). Der Schwefelgehalt des Bleiglanzes sowie ähnlicher Erze wird in neuerer Zeit durch Verblasen im Konverter für die Schwefelsäurefabrikation nutzbar gemacht.

III. *Gasmasse* (s. Bd. VII, 593). Während des Krieges war für die Verwertung der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse nicht wie vorher der Cyangehalt, sondern der Schwefelgehalt maßgebend, der jedoch nur 30–35% gegenüber 40–50% vor dem Krieg betrug. In Deutschland wird die jährlich anfallende Gasmasse auf 82–90000 t geschätzt, was einer jährlichen Schwefelmenge von 30000 t entspricht. Die Menge Gasmasse, die auf Schwefelsäure während des Krieges verarbeitet wurde, war relativ gering und betrug etwa 4–5000 t im Jahr; die Hauptmenge Gasmasse ging in die Zellstoffindustrie und diente zur Erzeugung von Calciumsulfat.

Von organischen Substanzen fast freie Gasmassen, wie sie einige natürlich vorkommende Eisenoxydhydrate liefern, sowie ohne organische Auflockermittel benutzte Lux-Masse (Bd. VII, 592) eignen sich, wenn der Entschwefelung des Gases eine gute Entcyanisierung, wie diejenige von BUEB (Bd. VII, 589), vorausgegangen ist, gut zur Verarbeitung auf Schwefelsäure. Weniger brauchbar sind die organische Substanzen enthaltenden, mit Sumpferzen hergestellten Gasmassen, da sie Ursache von dunkler Säure werden. Gasmassen, welche ohne Verwendung einer Entcyanisierungsanlage gewonnen wurden, müssen von Cyan- und Rhodanverbindungen, welche sowohl beim Bleikammer- wie dem Kontaktverfahren Störungen herbeiführen würden, vor der Abröstung befreit werden (Bd. III, 613). Man entfernt damit gleichzeitig möglichst sorgfältig die Ammoniumsalze, da durch Einwirkung von Stickoxyden auf solche, wenn sie durch das Abrösten der Gasmasse in die Kammer gelangen, Salpeterverluste entstehen. Über die Wirkungen eines Fluorgehalts, welcher bei Gasmassen, die mit fluorhaltigen Raseneisensteinen hergestellt wurden, nicht selten in die Röstgase gelangt, s. Gloverturn, S. 240.

IV. *Schwefelwasserstoff* (s. d.). Der nach CHANCE aus den Rückständen der Sodafabrikation (s. Natriumcarbonat, Bd. VIII, 394) erhaltliche Schwefelwasserstoff, sowie solcher, der über Reduktion von Sulfaten (Gips, BaSO_4) oder bei der Fabrikation von Ammoniumsulfat (Bd. I, 403) gewonnen wurde, läßt sich auf Schwefelsäure verarbeiten (s. auch LUNGE und KÖHLER, Steinkohlenteer und Ammoniak, 5. Aufl., II, 298 f.).

Bei einzelnen der modernen Verfahren zur Verarbeitung von Gips auf Schwefel (s. d.) werden erhebliche Mengen von Abgasen erhalten, welche durch Verbrennen zu Schwefeldioxyd für die Schwefelsäurefabrikation nutzbar gemacht werden könnten.

Herstellung des Schwefligsäure-Luft-Gemisches. Luftzufuhr bei der Abröstung. Die Rohmaterialien werden unter Anwendung eines erheblichen, für den Schwefelsäurebildungsprozeß absolut nötigen Luftüberschusses abgeröstet.

Für Schwefel als Ausgangsmaterial berechnet LUNGE (Handbuch S. 600) aus den für seine Verbrennung gültigen stöchiometrischen Verhältnissen unter Berücksichtigung davon, daß die Endgase einen Gehalt von 5 % Sauerstoff enthalten sollen, den Inhalt eines Liters Röstgas zu: 0,1123 l SO_2 , 0,0977 l O und 0,7900 l N. Darnach beträgt der normale SO_2 -Gehalt im Röstgas der Schwefelöfen 11,23 Vol.-% SO_2 , ein Gehalt, der in der Praxis leicht erreicht werden könnte, unterhalb dessen man jedoch stets bleibt. Neben Schwefeldioxyd werden bei der Verbrennung des Rohschwefels sehr geringe Mengen Schwefeltrioxyd gebildet (s. u.).

Für Schwefelkiesröstgase berechnet LUNGE unter Zugrundelegung von reinem Eisendisulfid (46,67 % Fe, 53,33 % S) aus den stöchiometrischen Verhältnissen unter Annahme, daß sich reines Ferrioxyd (Fe_2O_3) bildet: 1000 Tl. Eisendisulfid verbrauchen 200 Tl. O zur Oxydation des Fe, 533,3 Tl. O zur Bildung von SO_2 , 266,7 Tl. O zur Überführung von SO_2 in H_2SO_4 . Bei Berücksichtigung eines für guten Kammerbetrieb nötigen Luftüberschusses von 6,4 % O, der in den trockenen Abgasen der Bleikammern vorhanden sein soll, und des an Eisen gebundenen Sauerstoffs berechnet LUNGE die Zusammensetzung der normalen Röstgase, welche in die Bleikammern einströmen, zu: 8,59 % SO_2 , 9,87 % O, 81,54 % N. Gewöhnlich beträgt der Schwefeldioxydgehalt der letzteren im Durchschnitt weniger als 8,59 % und sinkt sogar manchmal unter 6 Vol.-% herab, wodurch die Produktion eines bestimmten Kammer-raums natürlich vermindert wird. Eine geringfügige Ursache der Verdünnung der Röstgase ist der Umstand, daß sich im Röstrückstand, dem Abbrand, geringe Mengen Sulfate des Eisens bilden, welche mehr Sauerstoff enthalten als das in Rechnung gestellte Eisenoxyd, Fe_2O_3 . Für den dafür verbrauchten Sauerstoff muß sich ein Äquivalent Stickstoff in den Röstgasen finden.

Nach Berechnungen von HASENCLEVER (*Ch. Ind.* 1884, 79) besteht das aus 1 kg reiner Zinkblende, ZnS, erhaltene Röstgas aus: 699,4 l SO_2 , 349,7 l O, 484,0 l O-Überschuß, 7078,7 l N, der obigem Sauerstoff entsprechenden Luft entstammend. Demnach sind in 100 Vol. Blenderöstgasen enthalten: 8,12 Vol. SO_2 , 9,69 Vol. O, 82,19 Vol. N. Früher erreichte man diesen Gehalt an Schwefeldioxyd nicht, weil in den alten Blenderöstöfen $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ des Schwefels in Form von Zinksulfat entstand, und man hielt ein Resultat von 5–6 % schon für günstig. In den modernen mechanischen Röstöfen läßt sich jedoch nahezu der theoretische Wert erreichen, und es kann bei diesen der durchschnittliche Schwefeldioxydgehalt 6–7,5 % betragen.

Unter gleichen Verhältnissen nehmen die beim Rösten von Schwefelkies oder Blenden entstehenden Gasmengen einen 1,314mal größeren Raum als die von Rohschwefel erhaltenen ein. Sie beanspruchen somit einen ebensoviel (rund $\frac{1}{3}$) größeren Kammerraum.

Nach Laboratoriumsversuchen von SCHEURER-KESTNER und LUNGE entstehen beim Verbrennen von Schwefel neben Schwefeldioxyd 2,5–2,8 % (in bezug auf den Gesamtschwefel) und beim Abrösten von Pyrit 5,0 %, beim Überleiten seiner Röstgase über glühenden Abbrand sogar 15,8 % Schwefeltrioxyd. Versuche an Pyrit-Röstöfen mit Röstgasen von einer Stärke von 7,3–8,7 % SO_2 ergaben

einen Gehalt von 97,2–90,7% SO_2 und 2,8–9,3% SO_3 (in bezug auf Gesamt-schwefel), Resultate, welche zahlreiche Bestätigungen aus der Praxis des Abröstungs-betriebs erfuhren.

Dieses Schwefelsäureanhydrid wird in den älteren Anlagen, wo auf eine Abkühlung der Röst-gase hingearbeitet wird, durch Aufnahme von Wasser, welches neben anderen Ursachen immer durch den Wassergehalt der Luft in die Röstgase gelangt, in Form von Schwefelsäure kondensiert. Kommen die heiß gereinigten Gase in den Gloverturn, so wird dort das Schwefelsäureanhydrid in Form von Schwefelsäure zurückgehalten.

Die Bestimmung des Schwefeldioxydgehalts geschieht nach REICH (s. Bd. X, 163, Schweflige Säure) und diejenige des Schwefeltrioxyds nach LUNGE (s. *Lunge-Bertl*). Der Sauerstoffgehalt der Röstgase wird im ORSAT-Apparat meist nach Entfernung der schwefligen Säure durch Alkalihydroxyde in der üblichen Weise mit alkalischer Pyrogalllösung bestimmt. Noch bequemer ist die Bestimmung mittels Phosphors, welcher in Form von kleinen dünnen Stangen in die ORSAT-Bürette eingefüllt wird (s. *Lunge-Bertl* 1, 247, 412 und WINKLER, *Techn. Gasanalyse*, 3. Aufl.).

Verbrennung von Schwefel s. Schwefeldioxyd (S. 156).

Abrösten von Stückkiesen. Zur Erzielung einer für die Schwefelsäure-fabrikation unbedingt erforderlichen gleichmäßigen Zusammensetzung der Röstgase, sowie eines normalen ungestörten Ofenganges werden die Stückkiese mittels Brecher (Bd. II, 19, Abb. 12–14) auf eine Korngröße gebrochen, welche eine gute Abröstung des Erzes gewährleistet. Die für die Stückkiesabröstung gebräuchlichen Öfen sind Bd. VII, 386, Abb. 169–171 beschrieben. Am verbreitetsten sind für die Schwefelsäurefabrikation die Öfen mit Drehrosten. Für diese zerkleinert man so weit, daß das Erz durch die beim Drehen entstehenden Spalten fallen kann ($5-7\frac{1}{2}$ cm Korngröße). Die Verarbeitung des dabei abfallenden Erzkleines (Schliech) ist Bd. VII, 387 geschildert.

Abrösten von Feinkiesen. Hierfür sind die Grundsätze maßgebend, welche für sulfidische Kupfererze und kupferhaltige Eisenerze Bd. VII, 384ff. erörtert sind. Ganz besonders kommen diese für die Bd. VII, 387ff. beschriebenen Ofenarten in Betracht, von denen der MALÉTRA-Ofen vor der Vervollkommnung der mechanischen Röstöfen außerordentliche Verbreitung für die Zwecke der Schwefelsäurefabrikation genoß. Die wichtigsten Typen der mechanisch betriebenen Etagenöfen sind Bd. VIII, 547 und Bd. VII, 389 mit Abb. 174–177 erörtert.

In der Schwefelsäureindustrie gewann der dort erwähnte, 3–4 t Pyrit pro Tag durchsetzende HERRESHOFF-Ofen (s. auch Abb. 88) der METALLBANK, weil er besonders gut technisch durchkonstruiert und mit leicht auswechselbaren Teilen, namentlich Armen, versehen ist, besondere Bedeutung. Seine Einführung wurde durch die verhältnismäßig geringe Größe gefördert; doch wird diese heute vereinzelt als nachteilig genannt, weil die durch sie bedingte niedrige Temperatur eine Mahlung auf etwa 6 mm Korngröße erfordert, besonders bei Meggener Kiesen. Durch diese wird die Staubentwicklung ungünstig vermehrt. Ein ebenfalls mit Luftkühlung der Welle und der leicht auswechselbaren Arme ausgestatteter mechanischer Ofen für die mittlere Leistung von 8–9 t bei günstigen Wärmeverhältnissen ist der achtetageige MORITZ-Ofen von SIEGFRIED BARTH, Düsseldorf-Oberkassel, der ähnlich wie der HERRESHOFF-Ofen konstruiert ist und 8 Etagen besitzt.

Die ERZRÖSTGESELLSCHAFT Köln a. Rh. baut, fußend auf der Konstruktion der KAUFFMANN-Öfen, 5–7 etagige Röstöfen mit doppelwandiger Welle. Deren luftgekühlte Rührarme bestehen aus langen, durch die Welle hindurchgehenden, hohlen, gußeisernen Balken, welche zum Zwecke besserer Kühlwirkung der Luft durch Zungen in mehrere Abteilungen getrennt sind. Jeder der Zähne eines Armes kann unabhängig von den andern ausgewechselt werden (*Z. ch. App.* 1921, 42). Zur wirk-samen Verhütung der Staubentwicklung sind die Querschnitte der Verbindungs-kanäle von einer Röstsole zur anderen so groß gewählt, daß die Geschwindigkeit

des Gasstromes gering ist. Ferner sind zur Erreichung dieses Zieles an der Rührwelle besondere Schurren angebracht, über welchen das Erz nach unten gleitet, während gleichzeitig der aufsteigende Gasstrom an der abgleitenden Stelle abgesperrt und so ein Aufwirbeln vermieden wird. Die Beschickung des Ofens geschieht durch Stoßschuhvorrichtung (Bd. VIII, 163). Die Öfen werden in Typen für 6–12 t Erz gebaut.

Mit Wasserkühlung, welche zwangsläufig bis in die äußersten Punkte der Welle geführt wird, arbeitet der in Typen für mittlere Durchsetzquanten von 5–12 t und große von 15–25 t gleich gut bewährte Herkulesofen von LÜTTJENS und LUDEWIG, Hannover, dessen gekrümmte Form der Arme niedrige Etagenhöhen und weitgehende Verstellbarkeit des Rührwerks in vertikaler Richtung zuläßt, wodurch eine gute Zusammenhaltung der Wärme ermöglicht ist. Für diesen großen Ofentyp sowie für den WEDGE-Ofen (Bd. VII, 390, Abb. 176, 177) genügen Mahlungen des Erzes von 10 mm Korngröße. Letzterer Röstofen arbeitet mit ausgezeichneter Gleichmäßigkeit jahrelang ohne Störungen, wenn nur für die Kühlung der Arme nicht zu hartes Wasser verwendet wird (vorteilhaft mit Rückkühlung). Besonders verbreiten sich in Europa die mittleren Typen von 10–12 t Leistung (s. auch *Ch. Ztg.* 1919, 661).

In jüngster Zeit bringt die ERZRÖSTGESELLSCHAFT Köln einen sehr vollkommen durchkonstruierten Großröstofen (Type W) in Anwendung, welcher in Größen für Leistungen von 15–18 t oder 20–25 t Erz in 24 Stunden gebaut wird. Der Ofen ist als Ringofen konstruiert. Es beträgt die lichte Weite des Rührwerks 2,15 m, so daß man bequem und ohne die geringste Hitzebelastigung in das Rührwerk hineinsteigen kann. Durch diese Anordnung werden auch die leicht auswechselbaren Rührarme nicht länger als bei kleinen 3-t-Öfen. Für jede Etage des Ofens sind die Rührarme tragende, auf einem Traggerüst befestigte Ringe, welche gegen das Gewölbe mittels Sandverschlusses abgedichtet sind, angebracht. Es bestehen Vorkehrungen, durch die jeder der Rührarme, unabhängig von den übrigen, sowohl mit Luftkühlung wie mit Wasserkühlung betrieben werden kann. Dies hat den Vorteil, bei manchen Rohmaterialien die Röstung so leiten zu können, daß die Rührarme der unteren Etagen, um die Temperatur der letzteren zu steigern, auf schwacher Rotglut gehalten werden, während gleichzeitig die oberen Rührarme Wasserkühlung erhalten. Mit dieser letzteren läßt sich bekanntlich ein schwaches Rotglühen der Rührarme nicht erreichen.

Die durch die Luftkühlung erhitze Luft wird verwendet, um das Roherz zu trocknen. Die Zähne der Rührarme gestatten mit Hilfe einer besonderen Zahnbefestigungsmethode, den Rührwinkel der Zähne beliebig zu verändern.

Aufschluß über den Verlauf der Röstarbeit gibt immer der Schwefelgehalt der Abbrände: Bei blei- und zinkhaltigen Kiesen kann der Schwefelgehalt der Abbrände wegen erheblicher Sulfatbildung ziemlich hoch sein. Da für die Verarbeitung der kupferhaltigen Pyrite auf Kupfer (Bd. VII, 384) ein hoher Schwefelgehalt der Abbrände erforderlich ist, arbeitet man auf einen solchen von 3–4% hin. Mit Stückkiesen erzielt man wegen der Großstückigkeit des Materials nur einen Schwefelgehalt von 3–4%. Bei Feinkiesen, namentlich den nicht gewaschenen, erreicht man dagegen leicht einen Abbrand mit 1% Schwefel und darunter.

Die einfachste, dabei jedoch sehr zuverlässige Methode zur Bestimmung des Schwefelgehalts der Abbrände besteht in der Behandlung mit Salpetersäure der nur wenige Tropfen Salzsäure (wegen einer ev. spurweise auftretenden Schwefelwasserstoffentwicklung) zugesetzt sind, in analoger Weise, nur mit entsprechend größerer Einwaage wie bei Pyriten (s. S. 211). Verbreiteter ist die Methode von LUNGE-STIERLIN, *Z. angew. Ch.* 1892, 447; 1906, 21; s. auch *Lunge-Berl* sowie Bd. VII, 473, dort s. auch Bestimmung des Kupfers.

Verwendung der Kiesabbrände in der Eisenverhüttung s. Bd. IV, 362.

Verwendung der Kiesabbrände zur Wasserstoffgewinnung s. *Ch. Ztg.* 1919, 481.

Abrösten von Zinkerzen. Zum Abrösten der Zinkblenden, bei welchen im Gegensatz zu den Pyriten immer noch äußere Wärmezufuhr nötig wird, ist, wenn rationell, d. h. auf 1% Sulfidschwefel bei Vermeidung von Sulfatschwefel, abgeröstet werden soll, eine Vermahlung auf 1 mm Korngröße und Anwendung einer Temperatur von 750–800° bei intensivster Bearbeitung des Röstgutes notwendig. Dabei muß jedoch, um Zinkverluste durch Verflüchtigung und Begünstigung der Bildung von Zinkferrit zu verhindern, die Erhöhung der Temperatur bis auf 900° vermieden werden. Für die, wie aus vorstehendem ersichtlich, sehr schwierige Zinkerzabröstung findet außer dem Bd. VII, 392 beschriebenen RHENANIA-Ofen von LIEBLIG & EICHORN der DELPLACE-Ofen, eine belgische Modifikation des MALÉTRA-Ofens mit komplizierter, jedoch sehr rationeller Kohlenheizung, Verwendung. Bezüglich mechanischer Blenderöstöfen s. Bd. VIII, 554. In Amerika ist schon seit den Achtzigerjahren der mechanische Zinkblenderöstofen von HEGELER in La Salle in Gebrauch, welcher auch in Deutschland (G. v. GIESCHES ERBEN, Breslau) vertreten ist. Von den Bd. VIII, 554 erwähnten mechanischen Öfen für Zinkerze hat der mit Schamottezähnen versehene SPIRLETT-Ofen der ERZRÖSTGESELLSCHAFT Köln besonders günstige Erfolge aufzuweisen. Der meist 4etagige Ofen besteht aus einer Anzahl kreisförmiger, wagrecht angeordneter, voneinander unabhängiger Herdsohlen, zwischen welchen freie Räume (die Rösträume) gebildet sind. Die Herdsohlen sind abwechselnd feststehend oder um eine gedachte Achse beweglich, die mit der Vertikalachse des Ofens zusammenfällt. Die beweglichen Herdsohlen liegen in Zahnkränzen, welche entweder mit Laufrädern versehen sind, die sich auf an den Stützen befestigten Schienen bewegen, oder der Zahnkranz selbst wird von an Stützen befestigten Drehrollen getragen. Die Abdichtung der rotierenden Herde wird durch Sandverschlüsse erzielt. Jede Herdsohle trägt auf ihrer oberen Fläche die abzuröstende Blende und an ihrer unteren Fläche die Zähne, um die auf der darunter befindlichen Sohle liegende Blende umzuführen. Die unterste Sohle wird durch die darunterliegende Muffel geschützt. Dadurch, daß die Fallhöhe für das Röstgut nur sehr gering ist, weil die Gewölbe ganz nahe übereinander liegen, entwickeln die Öfen sehr wenig Staub. Die Öfen werden für eine Leistungsfähigkeit von 5–8 t Rohblende pro 24 Stunden gebaut und leisten bei Kupfererzen etwa 10 t pro 24 Stunden. Dabei ist der Kraftbedarf geringer als 1 PS. Es läßt sich je nach der Art des verarbeiteten Erzes eine Entschwefelung von 1–3% Totalschwefel erreichen (s. auch *Met. u. Erz* 1916, 398; *Ch. Ztg.* 1919, 661).

Bei stark bleihaltigen Blenden verflüchtigt sich ein Teil des Bleies bei der Abröstung und findet sich im Flugstaub, in den Türmen und Kammern wieder (über Verflüchtigung von Blei s. auch *Z. angew. Ch.* 1918, 151).

Die Gewinnung von Schwefelsäure aus Zinkerzen ist für die moderne Zinkverhüttung ein wichtiger Faktor, da sie die hohen Röstkosten erheblich verbilligt, bei geeigneten Konjunkturverhältnissen sogar einen Gewinn über diese hinaus gewährt. So betrug in bezug auf Deutschland vor dem Krieg im rheinisch-westfälischen wie im schlesischen Industriegebiet die Schwefelsäureherstellungskosten der Zinkhütten inklusive Amortisation und Konzentration rund 12 M. pro t und die Röstkosten ebenfalls 12 M. pro t. Am Rhein wurde damals für die t Schwefelsäure von 60° Bé. 20–26 M. und in Oberschlesien nur 12–14 M. bezahlt. Bei Vergleichung der Höchstverkaufspreise von 26 bzw. 14 M. läßt sich ersehen, daß infolge des günstigeren Preisstandes der Schwefelsäure die rheinischen Hütten einen Gewinn von 2 M. pro t erzielten, wohingegen die oberschlesischen noch eine Zuluße von 10 M. pro t auf die Kosten der Schwefelsäurefabrikation zu tragen hatten. Während des Krieges erhöhten sich die Schwefelsäure selbstkosten schon durch die Salpetersäurepreise (vor dem Krieg 200 M. pro t, während des Krieges bis 400 M. pro t und darüber) ganz enorm. Dabei waren die meisten Zinkhütten an alte Lieferungsverträge für ihre Schwefelsäureproduktion gebunden. Um nur die erhöhten Röstkosten ohne die erhöhte Zuluße tragen zu müssen, halfen sie sich mit möglichster Verringerung ihrer Schwefelsäureproduktion dadurch, daß sie trotz der allgemeinen Schwefelnot auf dem Kamin abrösteten — ein eklatantes Beispiel für das Überwiegen des wirtschaftlichen Selbsterhaltungstriebes der Industrie gegenüber einer kriegswirtschaftlichen Notwendigkeit!

Abrösten von Bleierz s. Blei, Bd. II, 597, 601; s. auch *Ch. Ztg.* 1917, 599; 1920, 100; *Z. angew. Ch.* 1917, III, 383.

Abrösten von gemischten schwefelarmen Erzen in Gefäßöfen s. Bd. VII, 392; Bd. VIII, 554. Gut bewährte sich der unten beschriebene 3-Etagenofen der ERZRÖSTGESELLSCHAFT, Köln.

Abrösten von Gasmasse. Die mindestens lufttrockene Gasmasse kann in den üblichen Schwefelöfen (S. 148) auf schweflige Säure verarbeitet werden. Häufiger benutzt man jedoch Etagenöfen, die ähnlich den MALÉTRA-Öfen konstruiert sind, oder mechanische Öfen (MAC DOUGALL-, HERRESHOFF- und MORITZ-Öfen).

Speziell für Gasmasse baut die ERZRÖSTGESELLSCHAFT, Köln, ihren 3-Etagenofen, welcher gleichfalls wie der S. 215 beschriebene 5-Etagenofen mit Luftkühlung der Königswelle und den durch sie gesteckten, auswechselbare Zähne tragenden Rührarmen versehen ist.

Der mechanische WILDSche Ofen für Gasmasse von S. BARTH besteht aus 2 übereinanderliegenden, langgestreckten Muffeln, die bis zum erforderlichen Wärmegrad mittels einer Feuerung erhitzt werden. Durch die Längsrichtung der Muffel bewegen sich langsam in horizontaler Richtung mit Hilfe einer endlosen Kette „Ausscharrer“ (Krähler), welche die Masse durch die heißeste Zone des Ofens hindurchbewegen.

In jüngster Zeit benutzt man mit gutem Erfolg zur Abröstung von Gasmasse rotierende, nach dem Prinzip der Drehrohröfen (Bd. VIII, 551) konstruierte Trommelöfen, wie solche z. B. die MASCHINENBAU A.-G. VORM. WAGNER & CO. in Cöthen baut.

Ein Trockenlassen von Gasmasse auf dem Ofen ist nicht empfehlenswert, da hierbei leicht Temperaturen eintreten können, die ihre Selbstzündung verursachen. Ohnedies müssen manche Gasmassen vor der Lagerung durch Befeuchten und Wenden „wiederbelebt“ werden, um ihnen die Selbstentzündungsmöglichkeit zu nehmen. Mit Sägespänen vermengte Gasmassensorten eignen sich nicht zur Abröstung. Sie verursachen dunkle Säure und können nach einjährigem Betrieb die Öfen unbrauchbar machen, abgesehen davon, daß die Holzspäne nur verkohlen und dadurch die Abbrände zu metallurgischen Zwecken ungeeignet machen können.

Für die Abröstung von Gasmasse ist eine besonders sorgfältige Luftregulierung erforderlich, da andernfalls, namentlich bei Handöfen, geschmolzener Schwefel aus den Türen heraustropfen kann.

Da der beim Röstprozesse entstehende Flugstaub der Gasmasse sich äußerst fein im Gasstrom verteilt, hat eine ganz besonders sorgfältige Entstaubung stattzufinden.

Bei der Mischung von Pyriten mit Gasmasse macht sich nachteilig bemerkbar, daß der Schwefel der letzteren infolge seiner feinverteilten Form und der voluminösen Beschaffenheit der Gasmasse viel rascher verbrennt als der Pyrit. Gewöhnlich verbleiben mehrere Prozent des in der Masse enthaltenen verwertbaren Schwefels unter Sulfatbildung im Abbrand zurück (s. auch *Ch. Ztg.* 1919, 585). Auch für Kontaktverfahren läßt sich ein Zusatz von Gasmasse, welche absolut frei von Fluoriden sein muß, verwenden. Ein gewisser Prozentsatz darf dabei nicht überschritten werden, da sonst, infolge der immer vorhandenen organischen Substanzen, die resultierende Säure nicht wasserhell, sondern gebräunt ausfallen kann (s. auch *J. Ch. I.* 1912, 856).

Verbrennung von Schwefelwasserstoff erfolgt mit Hilfe eines auf dem Prinzip des Busenbrenners beruhenden Brenners in Kammeröfen, in welchen mehrere gitterförmig durchbrochene Anprallwände angebracht sind. Der verbrennende Schwefelwasserstoff hält sowohl das Ofengewölbe wie die gleichzeitig eine gute

Durchmischung der Gase bewirkenden Gitterwände bei richtiger Luftzufuhr in Rotglut derart, daß im Falle eines zufälligen Verlöschens ein Wiederanzünden des Gases erfolgt, ohne daß Explosionsgefahr entsteht. Weitere Öfen s. *M. Sc.* 1889, 1231; *D. R. P.* 235 157.

Schwefeldioxyd aus Sulfaten (s. auch Schwefeldioxyd, Bd. X, 156). Die Wichtigkeit des Prozesses, die am häufigsten vorkommenden Sulfate, Gips und Magnesiumsulfat, besonders während des Krieges, auf Schwefeldioxyd zu verarbeiten, das durch direktes Einleiten in die Bleikammern für Schwefelsäurefabrikation nutzbar gemacht werden könnte, äußert sich durch die intensive neuerliche Bearbeitung älterer und die Patentierung einer Reihe neuer Verfahren. Derart befriedigende Erfolge, daß sie trotz des gegenwärtig teuren Schwefels der natürlichen Sulfide deren Verwendung erheblich beeinflussen könnten, sind jedoch noch nicht erzielt worden. Über Einzelheiten s. Schwefeldioxyd, Bd. X, 156.

Flugstaubabscheidung. Dicht an die Öfen schließen sich die Entstaubungsanlagen an. Allgemeine Betrachtungen über Entstaubung von Gasen s. Bd. IV, 564; über Flugstaub bei der Bleiverhüttung, Bd. II, 641ff. (s. auch Zink).

Für die Entstaubung der Röstgase ist in Betracht zu ziehen, daß ihr Flugstaub Staubanteile, flüchtige sublimierbare Körper, deren wichtigster das Arsentrifoxyd ist, und nebelartig auftretende Substanzen (SO_3 , H_2SO_4) enthält. Die aus festen Partikelchen bestehenden Staubteile können durch Entstaubung der heißen Gase entfernt werden, wobei sich stets ein mehr oder minder großer Bruchteil des Arsenflugstaubs abscheidet. Völlig entfernen läßt sich der Rest des letzteren nur durch erheblichere Abkühlung, als sie bei genannten Methoden ohnedies eintritt. Die Zusammensetzung des Flugstaubs hängt von der Art des verarbeiteten Erzes ab. Über Zusammensetzung von Pyritflugstaub s. *Z. angew. Ch.* 1896, 421, von Zinkblendeflugstaub s. FISCHERS Jahresbericht 1882, 273. Über Vorkommen von Thallium Selen, Tellur und Wismut im Flugstaub s. diese Elemente; Vorkommen von Quecksilber im Flugstaub der Zinkblende von Oberhausen s. *Ch. Ztg.* 1886, 1039.

Gemäß obigen und den Bd. IV, 564 gegebenen Ausführungen lassen sich die Staubabscheider einteilen in Einrichtungen für: 1. Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit, 2. Anwendung von Prallwiderständen, 3. elektrische Entstaubung 4. Anwendung von Kühlung.

1. Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit.

a) In freien Kammern (Staubkammern). Allgemeines s. Bd. IV, 564. Der dort erwähnte geringe Erfolg der Staubkammern tritt bei zu großer Höhe derselben ein, weil die in ihnen auftretenden Temperaturunterschiede Gaswirbel hervorgerufen, die der Absetzung des Staubes hinderlich sind. Der Übelstand wird bei den Staubkammern von HUGO PETERSEN, Steglitz, wirksam vermieden. Diese bestehen aus 3 (ähnlich wie beim RHENANIA-Ofen) übereinanderliegenden Räumen (Kanälen, PETERSEN bezeichnet sie direkt als Muffeln) ohne Wölbung, von 55 cm Höhe, 3 m Breite und 15 m Länge. Dadurch, daß sich die Gase in ihnen langsam fortbewegen, tritt der gleiche Vorgang ein, wie er beim Absetzen von Sedimenten aus einer Flüssigkeit in einem Absetzkasten erfolgt. Der sich am Boden der Muffel ansammelnde Flugstaub wird durch geeignete Putzlöcher entfernt. Die Decke der Räume wird durch Platten gebildet, die sich auf kleine Pfeiler im Muffelraum aufstützen. Eine derartige Flugstaubkammer ist in der S. 248 beschriebenen Anlage von Ocker erfolgreich in Betrieb. Auf ähnlichen Prinzipien beruht die mehretagige Staubkammer der TENTELEWSCHEN CHEMISCHEN FABRIKEN, *D. R. P.* 194 176, 230 585.

b) Zentrifugalentstauber lassen das Gas, welches durch Ventilatoren bewegt werden muß, mit erheblicher Geschwindigkeit in geräumige zylindrische Kammern tangential ein- und zentral austreten. Durch Anprallen an die Wände werden die Staubteilchen in ihrer zentrifugalen Vorwärtsbewegung gehemmt und sinken, wahrscheinlich wirbelnd, zu Boden. Eine in Amerika verbreitete, in Größen von 3,6 m Höhe und 2,4 m Durchmesser für je 5 HERRESHOFF-Öfen von O'BRIEN (A. P. 694 024) konstruierte Staub-

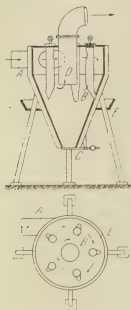


Abb. 85. Zentrifugalentstauber von O'BRIEN.

A Gaseintritt; B Salpeterzersetzungsröhren; C automatisch wirkende Entleerungsklappe; D Gasaustritt

kammer beruht auf diesem Prinzip (Abb. 85) und ist sowohl mit wie auch ohne die in ihr gezeigten Salpeterzersetzungsröhren in Anwendung (s. auch Z. angew. Ch. 1906, 1188 ff.).

c) Als Absetzflächen zur Erzielung der Bd. IV, 564 geschilderten Wirkung baute man in die Staubkammern langgestreckte, in der Richtung des Gasstroms verlaufende Vertikalwände ein. Die schwierige Reinigung, welche immer Doppelkammern (s. u.) erfordert, und die dabei wegen zu großer Abstände doch unbefriedigende Wirkung waren einer Verbreitung dieses Systems hinderlich.

Auf dem gleichen, jedoch mit Hilfe horizontaler Absetzflächen durchgeführten Prinzip beruht die vorzüglich wirkende HOWARDSche Staubkammer (A. P. 896 111 und 1 028 880; Abb. 86).

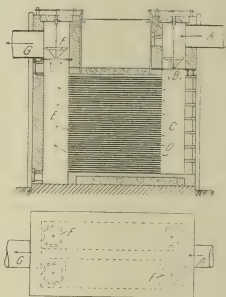


Abb. 86. HOWARDS Staubkammer der METALLBANK UND METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT, Frankfurt a. M.

A Gaszuleitungsrohr; B Ventilator; C Verteilungsraum; D Eisenblech; E Sammelkanal; F Ventile; G Gasableitungsrohr.

Das durch den Kanal A eintretende Gas verteilt sich im Vertikalkanal (Vorhof) durch eine große Zahl horizontaler Stahlplatten, die nur 6–8 cm voneinander entfernt sind, in eine große Zahl von Gasströmen, deren Geschwindigkeit durch die große Gesamtfläche der zwischen den Platten bestehenden Durchgänge so stark verringert ist, daß die Staubteilchen, noch dazu in ihrer wirbelnden Bewegung gehemmt, nach unten sinken. Sie haben dabei nur die geringe Entfernung von 6–8 cm zurückzulegen, um auf der Blechplatte festzuhaften. Die Beseitigung des abgesetzten Staubes ist zeitraubend, so daß während der Reinigung mittels Ventilstellung (Ventil F) eine zweite Kammer eingeschaltet wird. Für 10–25 t Pyrit pro Tag benutzt man 2 derartige Kammern, für 30–35 t 3, nebeneinandergeschaltet, u. zw. in 5 Typen mit Plattenoberflächen von 5,77–1,737 qm und Vertikalhöhen von 8,23–9,45 m, bei Grundflächen von 5,18–9,45 × 8,23 m.

2. Anwendung von Prallwiderständen.

a) Man baute vertikale Prallwände derart alternierend in die Kammern ein, daß die Gase im Sinne des Bd. IV, 564 erwähnten beständigen Richtungswechsels einen Zickzackweg beschreiben müssen. Bei einer großen Länge (über 25 m) wirken derartige Kanäle für Zwecke der Kammersäurefabrikation gut reinigend, bewirken jedoch meist eine für den rationellen Betrieb des Glovers zu weitgehende Abkühlung, welche letztere auch dazu führt, daß derartige Kanäle verhältnismäßig rasch unter dem Einfluß von Säurekondensaten zerstört werden.

Die vollkommenste, auf diesem Prinzip beruhende Staubkammer ist diejenige von FRASCH (Abb. 87), bei welcher die Prallwände aus einer sehr großen Zahl von Eisenblechwänden bestehen, die zeitweise von gemauerten, mit einer Durchlaßöffnung zwecks erneuter Mischung und vollkommener Richtungsänderung ver-

sehenen Wänden durchsetzt sind. Auf gleichem Prinzip beruht auch die im *D. R. P.* 326 483 beschriebene Staubkammer.

b) Eine große Anzahl langgestreckter Prallkörper werden in Form dicht nebeneinander hängender Ketten, Drähte oder Röhren in der Staubkammer derart befestigt, daß durch ihre Erschütterung der daran haftende Staub abfällt. Zu dieser Gruppe gehört die Einrichtung von LÜTTJENS (*D. R. P.* 255 535), welcher eine große Anzahl von beiderseits offenen Sieblechröhren vertikal in die Kammern einhängt, eine Vorrichtung, welche sich in einer Anzahl von Fällen für Pyritröstgasentstaubung gut bewährt hat.

c) Gasfilter. Eine noch größere Möglichkeit des häufigen Anprallens unter vielfachem Richtungswechsel kleiner Teilströme bietet kleinstückiges Material einem Gasstrom, wie es in den Gasfiltern (*Z. angew.*

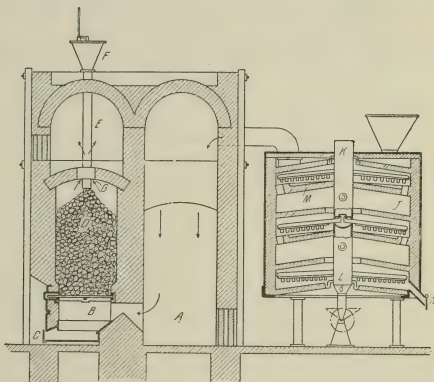
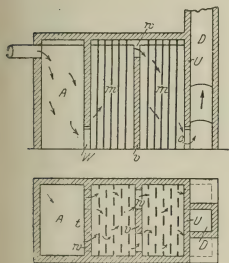


Abb. 87. Staubkammer von FRASCH. *A* Vorkammer; *W* Übertrittsöffnungen; *m* Prallbleche; *c* Austrittsöffnung in den Fuchs; *D* Gasabfuhrrohr; *U* letzte Prallwand.

Abb. 88. Drehrostfilter, an HERRESHOFF-Ofen angeschlossen, der METALLBANK UND METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT, Frankfurt a. M.

A Vorkammer; *B* Roste; *C* Auszugöffnung für Flugstaub; *D* Filtermaterial; *E* Zuführungrohr; *F* Fülltrichter für dasselbe; *J* Krähler; *K* Hohlwelle; *L* Lufteinführung in die Welle; *M* Ofenetape; *N* Abzug für Abbrand.

Ch. 1906, 1318 ff.) angewandt wird. Sie erfordern mechanische Gasbewegung. Eine bewährte Einrichtung dieser Art ist das Drehrostfilter (Abb. 88).

Auf die Drehroste werden Schamottebrocken möglichst gleichmäßiger Korngröße geschichtet. Ist die direkt über den Rosten lagernde Schicht mit Flugstaub beladen, so wird sie durch Drehen der Roste entfernt (Wirkungsweise wie bei den Stückkiesöfen, eine Anwendungsform auch der Eisenoxydkontaktschacht des VEREINS MANNHEIMER CHEM. FABRIKEN; Abb. 145, S. 309).

Zur Entfernung geringerer Flugstaubmengen sind mit stückigem Material gefüllte Filter in Gebrauch, bei welchen durch Erschütterung einzelner Roststäbe der Staub entfernt wird. Um dabei die Handarbeit zu umgehen, konstruierte BARTH (*D. R. P.* 292 780) einen mechanisch betriebenen Rost. Ein Filter, in welchem sich die Gase von oben nach unten bewegen, s. *F. P.* 196 703.

In dem sehr vollkommen wirkenden rostlosen Filter, System GILAND (*D. R. P.* 238 237) der APPARATEBAUANSTALT VON RICHARD FORSTER, Berlin, stützen schräge

Flächen das Füllmaterial (Schamottebrocken, Steine) derart, daß eine große filtrierende Oberfläche zustande kommt (Abb. 89).

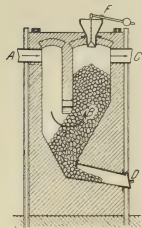


Abb. 89. Staubkammer von GILAND der APPARATEBAUANSTALT RICH. FORSTER, Berlin.
A Gaseintritt; B Füllmaterial; C Gasaustritt; D Auslaß; F Einwurföffnung des Füllmaterials.

Sollen die mit Blecheinlagen versehenen Staubkammern wie auch die Gasfilter ihre Funktionen gut erfüllen, so ist unbedingt erforderlich, die Röstgase so heiß hindurchzuleiten, daß nicht infolge von Schwefelsäurekondensationen zugehemmende, das Blechmaterial zerstörende, dazu schwer entfernbare Inkrustationen entstehen.

3. Elektrische Entstaubung.

Hierbei kommen, besonders bei der elektrischen Entstaubung nach COTTRELL (Bd. II, 644), Vorgänge in Frage, die nach PRAUSNITZ große Ähnlichkeit mit der Elektroosmose (s. Bd. VIII, 599) zeigen. Der Staub oder Nebel kann in dem Dispersionsmittel Luft in kolloidaler Verteilung auftreten und sich dann durch hochgespannten Gleichstrom am glattesten elektrisch entladen, koagulieren und zur Abscheidung bringen lassen. Theoretische Gesichtspunkte s. *Met. u. Erz* 1914, 257; DURRER, *St. u. E.* 1919, Heft 46 ff.; THEIN, Zeitschrift für technische Physik 1921, Heft 7 ff.; Patent der UNITED ALKALI Co., E. P. 1746. Für die Schwefligsäure-Röstgase kommt dabei in Betracht, daß sich das Schwefelsäureanhydrid derselben durch elektrische Fällung leicht abscheiden läßt, schweflige Säure dagegen nicht. Das COTTRELL-Verfahren arbeitet mit verhältnismäßig hohen Betriebskosten. Beim Rösten von Flotationskonzentraten (Bd. II, 37, 646) erhältliche, sehr beträchtliche Mengen von Rauch und Staub sind durch elektrische Fällung abscheidbar und machen eine COTTRELL-Anlage rentabel (*Z. angew. Ch.* 1918, II, 311; 1916, III, 33; *Ch. Ztrlbl.* 1920, II, 182). Weitere elektrische Entstaubungsverfahren s. *D. R. P.* 230 570, 265 964.

4. Eine Staubabscheidung mittels Kühlung

ist im allgemeinen für das Kammerverfahren nicht üblich, da man bestrebt ist, die Gase möglichst heiß in den Gloverturm gelangen zu lassen (s. S. 240). Dagegen ist für das Kontaktverfahren (s. d.) weitgehende Abscheidung des Arsens durch Kühleinrichtungen nötig, deren vollkommenste der TENTELEWSche Kühler (Bd. VII, 292, Abb. 126) ist.

Die auf die eine oder andere Weise gereinigten Gase gelangen bei dem Bleikammerverfahren durch den Gloverturm, nur selten bei einigen metallurgischen Prozessen, wo zu kalte Gase resultieren, direkt in die Bleikammern. Für das Kontaktverfahren (s. d. S. 292) muß eine noch viel weiter gehende, speziell die Entfernung jeder Spur Arsen bezweckende Reinigung erfolgen.

Bleikammerverfahren. Die Weiterleitung der Gase bis zum Gloverturm geschieht in gemauerten Kanälen (s. Abb. 112, S. 246) oder an Übergängen, deren Temperaturen 400° noch übersteigt, mittels gußeiserner Röhren, die man zuweilen, wo infolge von Temperaturschwankungen Säurekondensate zu erwarten sind, ausmauert. Sämtliche Leitungen sind zum Zwecke der Reinigung mit gut zugänglichen, unter Verwendung leicht entfernbaren Lehmörtels zweckentsprechend vermauerten Putzöffnungen versehen (s. auch Bd. VII, 388, Abb. 173, p).

Konstruktion der Bleikammern.

Die sich aus den S. 214 angedeuteten Berechnungen ergebenden Gasmengen verteilen sich auf das ganze Kammersystem, Türme und Rohrleitungen, und werden durch die tatsächlich eintretenden Betriebsverhältnisse stark modifiziert. Praktisch ist nach LUNGE bei normal gebauten Systemen mit gut wirkenden Glover- und Gay-Lussac-Türmen für jedes *kg* Pyritschwefel ein Kammerraum von 1,2 *cbm* bei einer möglichen äußersten Grenze bis herunter zu 1 *cbm* nötig. Nach NIEDENFÜHR arbeitete sogar in Deutschland eine Anzahl gut durchkonstruierter Systeme mit 0,85 *cbm* pro *kg* Pyritschwefel in 24 Stunden. Für Schwefel kann der Kammerraum in jedem Fall um rund $\frac{1}{3}$ kleiner sein (s. S. 214). Diese Zahlenverhältnisse stellte LUNGE an gut arbeitenden Systemen fest, deren Kammern durchschnittliche Breiten von 6–6,5 *m*, Höhen von 5–6 *m* und Längen von 30–35 *m* aufwiesen, so daß die Kubikinhalte von 4000–6000 *cbm* schwankten. In neuerer Zeit baut man die Kammern erheblich höher, so daß Höhen von 10–16 *m* häufig sind, 20 *m* seltener erreicht werden. Diese Dimension nach oben wählt man nicht zum mindesten mit Rücksicht auf die Möglichkeit der Durchführung eines Intensivbetriebs (s. S. 253).

Diese enormen Reaktionsräume aus Bleiblech werden in Deutschland innerhalb von Gebäuden untergebracht, während bei dem milderen Klima Englands eine Aufstellung im Freien, meist sogar ohne Überdachung, dafür aber mit dachartig abgeschrägter Decke für Regenablauf üblich ist.

Fundamentierung. Die über einem Baugrund, der Gewähr dafür bietet, daß der Boden horizontal bleibt, zu errichtenden Pfeiler, auf welchen die Bodenfläche der Kammer ruht, wurden früher wohl aus entsprechend starken Holzsäulen (Pitchpineholz) gefertigt; heute werden sie ausschließlich aus Beton oder Ziegelmauerwerk, in neuerer Zeit unter Verwendung guß- oder schmiedeiserne Pfeiler verschiedener Profilarten hergestellt, namentlich dann, wenn die Gebäudefundamente mit zum Abfangen des Kammergewichts herangezogen werden (s. Abb. 116, S. 251).

Der hohen Belastung von 580 *kg/qm* Säuregewicht und 730 *kg/qm* Gesamtgewicht (Säure + Blei + Holzkonstruktion) entsprechend, werden unter Berücksichtigung der Vermeidung aller durch Ausbiegung möglichen Schwingungen die Pfeiler ziemlich nahe (etwa 3–4 *m*) nebeneinander errichtet. Ehe man mit mechanisch bewirktem Zug in den Bleikammern arbeitete, wählte man, um guter Zugverhältnisse sicher zu sein, Pfeilerhöhen von 5–8 *m*. Jetzt, wo meist mit dem Zug von Ventilatoren gerechnet wird, behält man die Höhen von 3,5–5 *m* bei, um auch bei Stilllegung des Bewegungsmechanismus den Betrieb aufrechterhalten zu können.

Der Unterbau der Kammern auf den Pfeilern wird im kontinentalen Europa derart ausgeführt, daß über die korrespondierenden Pfeiler in der Querrichtung zur Kammer die Haupttragebalken von 30–35 *cm* Querschnitt und stärker gelegt werden. In dieser werden die wichtigsten vertikalen Balken des Tragerüstes der Kammer sowohl wie für die Dachkonstruktion verzapft. Auf die Haupttragebalken verlegt man hochkantgestellte Längsschwellen (20×10 *cm*) in Abständen von 35 *cm*, welche stellenweise, darunter auch in der Mitte der Kammer, durch Balken von 20×20 *cm* ersetzt werden. Die so hergestellte Schwellenlage wird mit einer Dielung von 25 *mm* dicken Brettern aus sehr trockenem Holz überdeckt.

Kammergerüst. Über der Dielung wird das Kammergerüst zur Stützung und Aufhängung der ganzen Kammer errichtet. Jede Kammerwand erhält eine Boden- und Deckschwelle, die durch eingezapfte Ständer vereinigt und mittels Riegel oder Streben weiter verbunden werden. Für deren konstruktive Anordnung ist die Art der Traglaschen für das Kammerbleiblech maßgebend. Die modernen hohen Kammern lassen sich günstiger mit gut durchkonstruierten eisernen Gerüsten errichten.

In dem sorgfältig mit Steinkohlenteer gestrichenen Kammergerüst wird das Bleiblech befestigt. Gewöhnlich verwendet man solches von 3 *mm* Dicke in zur Verringerung der Lötnähte möglichst großen Tafeln an. (Die größten Breiten der Bleiwalzwerke betragen meist 3 *m*.) Diese Blechstärke genügt bei normaler Beanspruchung der Kammer eine Lebensdauer von 15–20 Jahren. In England verwendet man noch etwas größere Blechstärken, während man in Amerika Bleiblech von 2–2 $\frac{1}{4}$ *mm*, bei Verbrennung von reinem Schwefel sogar solches von noch etwas geringerer Dicke benutzt.

Die Bleitafeln werden nach dem „Bügeln“, einem Glattklopfen mit Hilfe eines Holzschlägers, zu großen Flächen mittels Bleilötung zusammengelötet. Diese erfolgt, indem man die zu lötenden, sorgfältig blankgeschabten Ränder aufeinanderlegt und mit Blei, unter Verwendung einer mit Luft angeblasenen Wasserstofflampe, verlötet. Der Wasserstoff wird in einem nach dem Prinzip des KIPPSSchen Apparates hergestellten Bleiapparat aus Zink und Schwefelsäure entwickelt. In neuerer Zeit wendet man den in Stahlflaschen verdichteten Wasserstoff (Bd. II, 699) an, der außer der Bequemlichkeit der Handhabung den Vorzug hat, arsenfrei zu sein. Mit Gummischläuchen wird Wasserstoff in einen nach dem Prinzip des DANIELLSchen Hahnes konstruierten, mit Regulierhähnen versehenen Brenner geleitet, in welchen, ebenfalls durch Schlauchleitung, einem Blasebalg oder einer Preßluftleitung entnommene Luft eingeblasen wird.

Es ist bedeutend weniger schwierig und zeitraubend, das Blei in horizontaler, als in vertikaler Lage zu löten, weshalb eine Anzahl von Methoden zur Errichtung der Bleiwände bestehen, die eine möglichst weitgehende horizontale Lötung erstreben. Prinzip ist immer, zunächst die Seitenwände, dann die Decke und zuletzt den Boden herzustellen.

Kammerwände. Am gebräuchlichsten ist es wohl, die für die Seitenwände zusammen- gelöteten Flächenstücke aufgerollt hochzuwinden, den Rand auf der oberen Schwelle zu befestigen und ein Abrollen mit Hilfe des eigenen Schwerkichts der Rolle durchzuführen. Die benachbarten abgerollten Flächen werden mit den Rändern 5 cm übereinandergelegt und mit vertikaler Naht verlötet.

Die Stabilität der Bleiblechwände wird durch angelötete, 15–20 cm breite Bleilaschen erreicht, welche an den erwähnten Riegeln oder Ständern (bei Holz mit überbleiten Nägeln) befestigt sind. Die richtige Anbringung der Laschen ist von wesentlichem Einfluß auf die Lebensdauer der Kammer. Gute Aufhängungskonstruktionen müssen auf die große Dehnbarkeit und sehr geringe

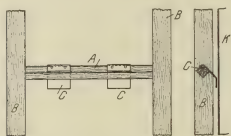


Abb. 90. Horizontale Laschenaufhängung am Holzgerüst.

A Horizontalbalken; B Ständer; C Bleilasche; K Kammerwand.

Festigkeit des Bleies Rücksicht nehmen, da es infolge dieser Eigenschaften nur geringe Spannungen verträgt. Deshalb sollte man es nur Zug- und Druckwirkungen dabei aussetzen und Biegungs- sowie Schiebspannungen vermeiden (s. auch AWE, Z. angew. Ch. 1912, 2523).

Am wenigsten wird dieser Forderung bei der alten Laschenbefestigung an vertikalen Ständern entsprochen, selbst wenn man nur die obersten Laschen annagelt und die übrigen, aus je 2 zu beiden Seiten des Ständers angelöteten Lascheteilen derartig um den Ständer zusammenfaltet, daß eine ihn umfassende und auf ihm vertikal verschiebbare hülsenartige Lasche entsteht. Durch diese Beweglichkeit wird zwar das Abreißen der Laschen eingeschränkt, jedoch ebensowenig wie die Deformierung des Bleies verhindert. Auch Konstruktionen, bei welchen die Bleilaschen in der ganzen Länge des Ständers so angelötet wurden, daß sie durch Anwendung einer schmalen Hilfsleiste eine Berührung des Ständerholzes mit dem Kammerblei vermieden, befriedigen nicht. Durch die ganze Höhe der Kammer geführte, dünne Eisenstäbe umschließende Laschen ohne Ständer ergeben nach MORITZ infolge von Bewegungsmöglichkeit der mit Hilfe dieser Eisenstäbe am Polonceauch aufgehängten ganzen Kammer günstige Ergebnisse (s. auch Abb. 116, S. 251). Besser als Befestigungen mit vertikalen Lotnähten entspricht den an die erwähnten Eigenschaften des Bleies zu stellenden Erfordernissen die Befestigung der Laschen auf horizontalen Querriegeln. Sind diese aus Holz hergestellt, so wird dieses vorteilhaft derart in die Ständer leicht eingelassen, daß, um möglichst jede Berührung des Holzes mit dem Kammerblei zu vermeiden, eine ihrer Kanten gegen die Kammerwand gerichtet ist (Abb. 90). Diese Aufhängungsart vermeidet ein Abreißen der Laschen, ist jedoch zu starr, um die schädliche Deformierung (Faltenbildung) zu verhindern.

Viel günstiger lassen Eisenkonstruktionen die angeführten Eigenschaften des Bleies berücksichtigen. Schon das Ersetzen der Riegel durch Stangen oder Röhren, welche in den Ständern befestigt und von den Laschen derart ösenartig umfaßt werden, daß sie eine Verschiebungsmöglichkeit gewähren, wirkt Deformierungen günstig entgegen (s. S. 255, Abb. 118 Z). An Stelle von Rundeisen benutzt FALDING Winkelleisen.

Eine Ausgleichung jeder Formänderung der Kammerwände erreicht KALINOWSKY (D. R. P. 260991) (Abb. 97) durch seine von den angelöteten Bleilaschen fest umfaßten Traglaschen. Diese sind verschieb- und drehbar an Trageisen befestigt, welche ihrerseits wieder eine horizontale Bewegungsmöglichkeit in Trägerschlitzeln besitzen. Denselben Zweck erstrebende bewegliche Aufhängungskonstruktionen, wie diejenige von ISING (D. R. P. 218726); LÜTTJENS und LUDEWIG (D. R. P. 304130) erreichen ihre größte Vollkommenheit in der Tragekonstruktion für horizontale Aufhängung von H. PETERSEN (Abb. 91).

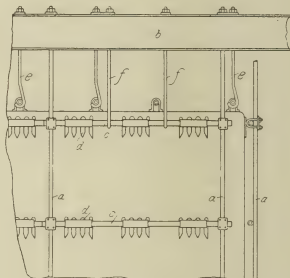
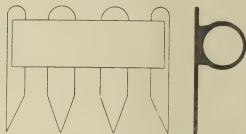


Abb. 91.

Laschenaufhängung nach H. PETERSEN, Steglitz. a Vertikales Eisenrohr; b Querträger; c horizontale Tragrohre; d Laschen; e Aufhängehaken für die Deckenrohre; f Aufhängehaken für Wandlaschenrohre.



Bei dieser werden an vertikalen Gasrohren verschiebbar angeordnete Rahmentteile aus Eisenrohren *c* mit Laschen von der besonderen Form derart aufgehängt, daß sie sich verschieben und einstellen lassen. Mittels dieser Aufhängungsart, welche durch eine nach 2 Richtungen mögliche Verstellbarkeit einen leichten Ausgleich von Fädelungen und Streckungen ermöglicht, ist den Eigenschaften des Bleies in günstigster Weise Rechnung getragen.

Zur Herstellung der Kammerdecken wird in den durch die Kammerwände gebildeten Raum ein bewegliches Bangerüst gebracht, welches in der Höhe der Kammerdecke eine Diele trägt,

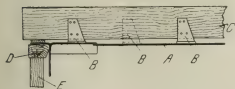


Abb. 92. Kammerdeckenbefestigung nach FALDING.
A Deck- und Wandbleiblech; B Laschen; C Deckbalken; D Oberschwelle; E Ständer.

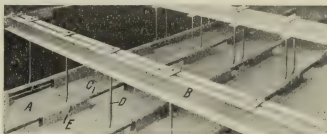


Abb. 93. Deckenaufhängung von H. PETERSEN, Steglitz.
A Kammerdecke; B Querträger; C Eisenrohre; D Eisenhaken; E Bleilaschen.

auf der man die Bleirollen ausbreitet. Nach ihrer Zusammenlötlung am Deckenanteil wird dieser an darüber hochkant in Abständen von 35–50 cm gelegten Tragbalken (7,5–11,0 × 28–30 cm) mittels dreieckiger oder stumpfdreieckiger Bleilaschen befestigt (Abb. 92). Als dann wird das Gerüst stückweise bis zur Fertigstellung der Decke verlegt. Wichtig ist wieder, daß zwischen der Deckschwelle und dem Blei der Decke ein kleiner Abstand besteht (Abb. 92).

Häufig werden die Deckbalken mit starken Längsschwellen verbunden, welche durch eiserne Anker an dem entsprechend stark konstruierten Dachstuhl so befestigt werden, daß die Decke, gewöhnlich sogar das Hauptgewicht der Kammer, an ihm aufgehängt ist. Um die für die Temperierung der Decken nötige Luftzirkulation gut zu ermöglichen, werden sie vielfach derart gebaut, daß man ihre Querbalken unter Anwendung entsprechender Laschen durch $\frac{1}{2}$ ''-Rundeisenstangen ersetzt, welche vermittels langer eiserner Haken am Dachgebälk befestigt werden. Vervollkommen ist dieses System zur Aufhängung von Kammerdecken an eisernen Haken (s. Abb. 93) in Verbindung mit der S. 224, Abb. 91 erwähnten Tragekonstruktion von H. PETERSEN.

Bezüglich gewölbter Kammerdecken s. System MORITZ, S. 249.

Der Boden der Kammer wird zuletzt angefertigt. Selten ist er an die Seitenwände unter Anbringung von Säureablaßöffnungen fest angelötet. Meistens wird er als „Schiff“ ausgebildet, indem man seine Ränder auf eine Höhe von 35–40 cm nach oben biegt, derart, daß sie ein flaches Gefäß zur Aufnahme der Kammersäure bilden, in welches die dicht an seinen Wänden anliegenden Seitenwände der Kammer eintauchen. Dadurch wird ein hydraulischer Verschluss für die Kammernase gebildet. Als Vorzug dieser letzteren Bauart gilt, daß die Kammerwände sich entsprechend den Temperaturen gut ausdehnen und zusammenziehen können, sowie daß die Bodensäure jederzeit von allen Seiten gleich zugänglich ist.

Die Wände werden durch Holzkonstruktion versteift, wofür Abb. 94 eine bewährte Anordnung wiedergibt.

Die Anordnung fängt den seitlichen Druck gut ab; dabei ermöglicht das mit einigen Schrauben befestigte Winkel-eisen den Ersatz schadhaft gewordener Bohlenstücke und Zugang zur Bleiwandung für Reparaturzwecke.

Bei dem System MORITZ (s. Abb. 116) werden die Seitenwände und die unteren stark gerundeten Kanten des Schiffes mit Hilfe von auf der Holzdielung des Kammerbodens aufgeschraubten, entsprechend geformten Eisenblechen von 5 m Dicke versteift, so daß das Blei und die Säure an den erfahrungsgemäß am meisten gefahrenen Stellen eine gute Luftkühlung erhalten. Gute Kühlwirkung erstrebt auch die teure Konstruktion eines treppenförmig nach unten verengten Kammerschiffes des D. R. P. 283 065.

Anordnung der Kammern. Gewöhnlich werden eine Anzahl von Bleikammern zu Systemen vereinigt. Am gebräuchlichsten sind solche aus 3 gleich großen Kammern. Vielfach wird auch die dritte Kammer nochmals in eine größere und letzte kleine (Kühlkammer) abgeteilt. Systeme, die nur aus 2 Kammern bestehen, sind seltener als solche aus mehr als 4 Kammern. Für die Dimensionen von Kammern können die S. 223 gegebenen Zahlen als Durchschnittswerte gelten. Es sind jedoch auch gut arbeitende Systeme bekannt, von denen jede der 3 Kammern verschiedene Größe besitzt. So wird beispielsweise mit einem System von 10 m Breite, 7 m Höhe und hintereinandergeschalteten

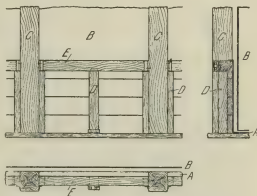


Abb. 94. Kammerschiffversteifung nach H. PETERSEN, Steglitz.
A Kammerschiff; B Kammerwand; C Ständer; D E abnehmbare Holzversteifung.

Kammern von 41, 31 und 10 m Länge eine als normal anzusehende Produktion von 2,8 kg H_2SO_4 pro cbm in 24 Stunden erreicht (LUNGE, Handbuch).

Die Verbindung der Kammern erfolgt durch sehr weite Röhren meist von 1 m Durchmesser beim Eintritt, später entsprechend variiert auf 75 cm und darunter, welche in das obere Drittel der Schmalseiten (Stirnseiten) der Kammer ein- und etwa 1,2 m über dem Boden ausmünden. Günstigere Gasverteilung läßt sich erreichen, wenn man das Ein- und das Austrittsrohr der ersten Kammer in 2 oder 3 Abzweigen derselben stirnseitig ein- bzw. austreten läßt. Das Studium der Gasbewegung, besonders der rascheren in den Intensivsystemen, berechtigt jedoch zu der Annahme, daß es bei den Kammern mittlerer Höhen vorteilhafter ist, die Gase von unten in die Kammer einzuleiten, da durch die freiwerdende Reaktionswärme ohnehin ein rascher Auftrieb erfolgt. Die intensivste Mischung der Gase gewährt hierbei die Methode der Einleitung von PETERSEN. Dieser teilt den an der Kammer anlangenden Gasstrom derart, daß die beiden Teilströme in einander gegenüberliegenden Stellen, an dem vordersten Ende der beiden Seitenwände so eintreten, daß durch ihr Aufeinanderprallen eine innige Mischung mit dem Kammerinhalt erfolgen muß (Abb. 95). Auf dem gleichen Prinzip in etwas anderer Ausführung beruht auch das Überführen der Gase in die anderen Kammern. Bei dieser Methode der Gaseinführung wird auch der bei der stirnseitigen Einleitung auftretende Übelstand vermieden, daß die Gase durch ihr Strömen in der Bewegungsrichtung zu weit in der Längsrichtung der Kammer vorgetrieben werden, ohne den vorderen Teil der letzteren auszunutzen.

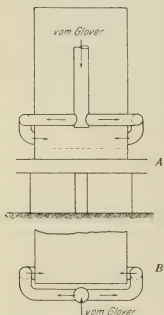


Abb. 95. Gaseintritt nach H. PETERSEN. A Vorderansicht; B Ansicht von oben.

Die Verbindungsrohre der Kammern werden gewöhnlich aus 4–6 mm dickem Bleiblech hergestellt. Bei Verwendung von Blechstärken unter 6 mm müssen die Rohre versteift werden, am besten mit Hilfe von Holzlatten, um welche eiserne Reifen, die man zum Aufhängen der Rohre benutzen kann, gelegt werden (Abb. 96).

Man stellt die einzelnen Kammern entweder sämtlich auf gleicher Höhe auf, so daß die in ihnen vorhandene Bodensäure der verschiedenen Kammern miteinander kommunizieren kann,

oder man schafft einen Niveauunterschied von 25–75 cm zwischen ihnen, so daß die Bodensäure Gefälle nach der ersten Kammer hat. Dadurch fließt sie dem Gasstrom entgegen in die erste Kammer, wo die Säure am konzentriertesten und am wenigsten salpetersäurehaltig ist.

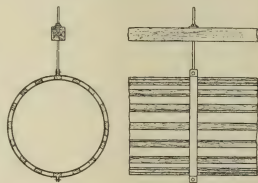


Abb. 96. Versteifung und Aufhängung von Verbindungsrohren.



Abb. 97. Schauglasglocke.

Nebenapparatur der Bleikammer.

Zug- und Druckmesser s. Bd. VIII, 26 und Bd. VI, 14, Differentialmanometer. Thermometer mit außen ablesbarer Skala, zur Kontrolle der Kammertemperaturen, sind auf je 10–20 m Kammerlänge anzubringen. Durch Kammerlaternen wird die Farbe der Kammergase und der Kammergang beurteilt. Sie bestehen aus 2 einander gegenüberliegenden, in Falze an der Kammerwand mit Bleiweiß-Leinöl-Kitt befestigten Glasscheiben (20–25 cm nach beiden Dimensionen groß), welche mit den Fenstern der Kammergebäude korrespondieren. Weniger rasch orientierend wegen der geringen Schichtdicken und des Stagnierens der Gase in ihnen, wodurch sie keinen zuverlässigen Einblick in den augenblicklichen Stand der Kammergase gewähren, sind an Stelle der Glasscheibenlaternen

benutzte weite Schauglasglocken von mindestens 300 cm Durchmesser (Abb. 97), welche auf kurzen knieförmigen Stützen an der Kammerwandung angebracht sind. Ihre Beliebtheit verdanken sie dem Umstand, daß ihre Abdichtung keine Schwierig-

keiten bereitet und sie im Falle des leicht eintretenden Beschlagens rasch auswechselbar sind.

Durch Tropfensammler (Abb. 98) wird das sich bildende Säurekondensat geprüft. Das Ablaufröhrchen *b* befindet sich in Tischhöhe über dem Kammerboden. Kleine, innerhalb 15 Minuten vollaufende Zylinder sind vorteilhafter als größere, da sie rascher einen Überblick über den augenblicklichen Zustand in der Kammer gestatten als diese.

Zur Prüfung der Bodensäure können einigen nischenartig zurückgebogenen Stellen der Kammerwand geeignete Mengen entnommen werden. Einwandfreihere Durchschnittsproben entnimmt man besser mittels Stechheber, kleiner (20 cm Durchmesser) Mannlöcher, deren Deckel in einem mittels feuchten Tons oder Asbestmasse abdichtbaren Falz liegen.

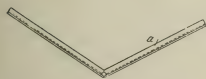


Abb. 98. Tropfensammler.

a Sammelrinne; *b* Ablaufröhrchen daraus; *c* Rücklauf in die Kammer.

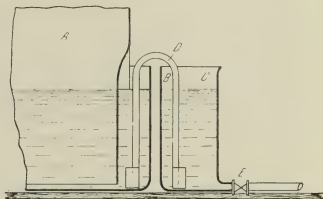
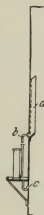


Abb. 99. Säureablaß aus dem Kammerschiff.

Die Höhe des Säurestandes wird mit Hilfe von Blei- oder Kupfermaßstäben immer an derselben Stelle abgemessen. Bequemer für ständige Kontrolle sind gläserne aräometerartige Schwimmer, die sich in aus Bleiblech hergestellten Führungen bewegen.

Als Säureablaß (Posche = Vorsatz, Abb. 99) zum Ableiten der Kammer-säure aus dem Kammerschiff in Reservoir stellt man neben ihm einen offenen Bleikasten *C* von gleicher Höhe wie die Seitenwand des Schiffes auf und leitet mit Hilfe eines Hebers *D*, am besten von der Form mit unten angelöteten Bechern, die Säure aus dem Schiff hinein. Die Weiterführung geschieht mit Hilfe der Regulierung durch Ventil *E*.

Apparate zur Einführung nitroser Gase oder Salpetersäure.

Man führt die nitrosen Gase in die Kammer ein:

1. durch Zersetzen von Salpeter mit Schwefelsäure: *a*) mit Hilfe heißer Pyritröstgase, *b*) durch Entwickeln von Salpetersäure in besonderen Öfen;
2. durch Zersetzung von Kalksalpeter durch Erhitzen (s. Gloverturm);
3. durch Einführung von Salpetersäure in die Kammern;
4. durch Einführung von Salpetersäure in den Gloverturm (s. d.);
5. durch Verbrennen von Ammoniak nach OSTWALD.

1 *a*) Die Zersetzung von Natronsalpeter mittels Schwefelsäure an den etwas erweiterten heißesten Stellen (Salpeteröfen) des Gasabzugs aus den Röstöfen ist heute oder war vielmehr vor dem Krieg in Deutschland nur noch selten, häufiger in England, in Gebrauch. Man benutzt dazu etwa 25 kg Salpeter fassende, meist halbzyindrische, mit Abstichöffnung für das entstehende Natriumbisulfat

versehene, gußeiserne, auf Schienenunterlagen derart montierte Schalen, daß diese von allen Seiten von den heißen Röstgasen umspült werden. Durch ein dem Gasabschluß dienendes S-förmiges Rohr erfolgt mit einer Glasspitze, am besten aus Quarzglas, mit Schutzmuffe (*Z. angew. Ch.* 1912, 1850) der mittels Hahnstellung regulierbare langsame Schwefelsäurezufluß. Es sind Vorkehrungen getroffen, um unter Zuhilfenahme einer kleinen, mit Ton verschließbaren Mauerwerksöffnung die Reaktionsmasse durchkrücken zu können, sowie um überschäumendes Gemisch auf einer flachen gußeisernen Platte aufzufangen. Zur Erreichung der für den Kammerbetrieb nötigen Gleichmäßigkeit in der Zuführung der nitrosen Gase ist es immer notwendig, eine Anzahl von Salpeteröfen in verschiedenen Zersetzungsstadien in Betrieb zu halten.

Analog ist der Betrieb mittels der Salpeterrohren im Staubabscheider nach O' BRIEN (s. S. 220, Abb. 85).

1b) Die Zersetzung des Salpeters in mit Kohlenfeuerung betriebenen Retorten und Einleitung der sich entwickelnden, zunächst gasförmigen Reaktionsprodukte mittels Tonröhren in die Bleikammer führte JURISCH (Handbuch der Schwefelsäurefabrikation) ein, ein Verfahren, das jedoch nur wenig Verbreitung fand.

2. Zersetzung von Kalksalpeter durch Erhitzen (s. Gloverturm, S. 248).

3. Die direkte Einführung von Salpetersäure in die Kammern spielt für Verwendung der bei einigen hüttenmännischen Prozessen entstehenden, stark abgekühlten Schwefligsäure-Röstgase zur Schwefelsäurefabrikation, wenn sich kein Gloverturm verwenden läßt, noch eine Rolle. Früher benutzte man ein in der Kammer an den heißesten Stellen aufgestelltes, mit großer Oberflächendarbietung arbeitendes System von flachen Überlaufschalen (Kaskaden) (s. LUNGE, Handbuch, S. 746), auf dessen oberstes Gefäß die Säure mit Hilfe von MARIOTTESchen Flaschen oder auf Heberwirkung beruhenden Zuteilapparaten tropfte. Jetzt verwendet man eine Einstäubung der Salpetersäure mittels Dampfes in die Kammer (s. LUNGE, Handbuch, S. 750 ff.).

4. Die beste und heute allgemein, namentlich im Intensivbetrieb, durchgeführte Methode der Einführung der nitrosen Gase in die Kammer geschieht dadurch, daß man die Salpetersäure der durch den Gloverturm laufenden Säure zumischt (s. S. 247).

5. Der mit dem Beginn des Krieges einsetzende Salpetermangel in Deutschland zwang die Schwefelsäureindustrie dazu, die für den Kammerbetrieb nötigen Stickoxyde auf dem Wege der Oxydation von Ammoniak mittels Katalysatoren zu gewinnen (s. Salpetersäure, Bd. IX, 659). Die Fortleitung der umgesetzten Gase kann gut in eisernen Röhren erfolgen. Je kürzer die Leitungen sind, umso günstiger ist die Ausbeute, weil bei längeren Leitungen die Bildung von Stickoxydul, des fernerer Verstopfungen der Röhren nicht zu vermeiden sind.

Die Einführung der Stickoxydgase in die Kammer geschieht durch ein Steinzeugrohr, in welches die eiserne Leitung eingekittet ist. Man gibt ihm etwas Gefälle zur Kammer, und läßt es in diese, um möglicherweise entstehendes Kondensat nicht an die Kammerwand gelangen zu lassen, etwa 30 cm hineinragen. Zur Speisung eines Bleikammersystems von 30 t Tagesproduktion genügen 2 Verbrennungselemente, von denen je eines im Betrieb ist und das zweite in Reserve steht.

Ein beim Ventilatorstillstand mögliches Zurücktreten der Kammerngase in den Platinkontakt, welches dessen Vergiftung herbeiführen würde, muß durch Einbau

einer Rückschlagklappe aus Eisenblech vermieden werden. Bewirkt ein Stillstand des Ventilators das Herunterfallen der Klappe, so genügt der Druck, den das dann noch immer in die Verbrennungselemente einströmenden Ammoniak erzeugt, zur Verhütung eines Rücktritts der Kammerngase. Es empfiehlt sich, um bei etwa eintretendem Stillstande der Stickoxydgaserzeugung über einen Salpetersäurevorrat zur Beschickung des Glovers zu verfügen, diesen mittels Durchleitens der umgesetzten Gase durch gekühlte Tourills (s. Salpetersäure, Bd. IX, 676), in denen ein Teil von ihnen zu 33–43% iger Salpetersäure kondensiert wird, herzustellen.

Der Stickstoffverbrauch der Bleikammern, berechnet aus dem angewandten Ammoniak, bleibt in den gleichen Grenzen, wie bei der Einführung von Salpetersäure durch den Gloverthurm.

Zuführung von Wasser.

Aus dem für den verbrannten Schwefel zur Schwefelsäurebildung nötigen Wasser, unter Berücksichtigung der Konzentration der Kammersäure und der Wassermengen, welche der Glover verdampft, ergibt sich, daß beim Arbeiten ohne Glover das $2\frac{1}{2}$ -fache und beim Arbeiten mit einem solchen das doppelte Gewicht des verbrannten Schwefels an Wasser in Form feinsten Verteilung einzuführen ist. Diese letztere wird erreicht: 1. durch Zuführung von Wasserdampf, oder 2. von Wasserstaub.

1. Der Dampf muß aus gut isolierten Leitungen unter entsprechender Verwendung von Wasserabscheidern und Kondens-töpfen zugeleitet werden. Es genügt ölfreier Abdampf jeder Art, sowie ein Dampfdruck von $1-1\frac{1}{2} \text{ Atm.}$ Es kann jedoch auch Druck bis zu 3 oder $3\frac{1}{2} \text{ Atm.}$ direkt zur Einleitung verwendet werden, während höhere Dampfdrucke mit Druckreduzierventilen (Bd. IV, 216) herabgesetzt werden müssen. Das Hauptdampfrohr wird parallel der oberen Längskante der Kammer geführt; senkrecht zu ihm werden Abzweigungen aus Rohr von 20–25 mm lichtigem Durchmesser, von denen jede ein Ventil enthält, direkt in $\frac{1}{3}$ oder die Mitte der Kammerbreite von oben aus eingeführt. Da in den ersten Kammerteil sehr viel Wasserdampf durch den Glover gelangt, bringt man den ersten Abzweig etwa 10 m vom Eintritt entfernt und dann auf etwa jede 5–6 folgende m einen weiteren an. Die Ventile an den Abzweigen erhalten lange Führungsstangen für die Spindeln mit Handrad in Reichhöhe vom Kammergang aus (Abb. 100), so daß sie jederzeit leicht für die wichtige rasche Regulierungsmöglichkeit zugänglich sind.

Die Verbindung des Einleitungsrohres selbst mit der Kammer geschieht zweckmäßig mittels eines Flüssigkeitsverschlusses, wie solcher in der Abbildung angedeutet ist.

2. Die Einführung von staubförmigem Wasser umgeht nicht nur die kostspielige Erzeugung von Dampf, sondern vermeidet auch die Zuführung neuer Wärmemengen zur Kammer, wodurch eine Verringerung des Kammerraumes ermöglicht wird. Sie erweist sich als ungemein vorteilhaft zur Regelung und Einstellung der günstigsten Kammertemperaturen, sowie zur Verringerung des Salpeterverbrauchs, sämtlich Faktoren, die erst einen Intensivbetrieb aufrecht zu erhalten gestatten. Abgesehen jedoch von möglichen Störungen in der Wasserzufuhr, kann bei kalten Witterungsperioden der hintere Teil der Kammer leicht etwas zu kühl gehen, so

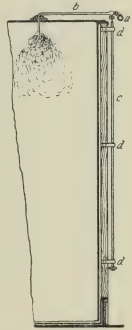


Abb. 100. Zuführung von Dampf in die Kammer.

a Hauptdampfrohr;
b Abzweig desselben;
c Führungsstange für
Ventil; *d* Führung.

daß man durch Zugabe von geringen Dampfmengen nachhelfen muß. Deshalb ist neben der Wassereinstäubung immer noch Dampfzufuhr vorzusehen.

Zur Verstäubung von Wasser wendet man Streudüsen an (s. Bd. IV, 283), häufig in Verbindung mit Düsenreglern (Bd. IV, 288), unter welchen Stichwörtern die in der Schwefelsäureindustrie gebräuchlichen speziell behandelt sind. Besonders

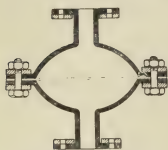


Abb. 101. Siebfilter nach BENKER.

bewährt hat sich die KÖRTINGSche Streudüse (Bd. IV, 284, Abb. 88 und 89) sowie diejenige von DÜRON (ebenda, Abb. 85). Die Zerstäuber werden in den oberen Teilen der Kammer oder von der Decke aus in Entfernungen von jeweils 5–6 m von einander mit Hilfe von Bleistutzen und Gummistopfenverbindung eingesetzt. KÖRTING setzt seine Düsen mit Hilfe von Wasserverschlüssen durch die Decke hindurch ein. Zur Vermeidung jeder Möglichkeit der Verstopfung der Düsen wird nicht nur filtriertes Wasser verwendet, sondern auch vor jede Düse ein BENKERSches Siebfilter (Abb. 101), eine 2teilige Kapsel mit Siebeinlage, gesetzt.

Zugregulierung.

Infolge der Volumkontraktion bei der Bildung nebelförmiger Schwefelsäure in den Bleikammern entsteht eine Zusammenziehung und ein Auftrieb der Gase, welche eine Durchwirbelung bewirken, die umso größer ist, je mehr Stickoxydverbindungen vorhanden sind. Für die Vorwärtsbewegung der Gase spielt das Auftriebsmoment durch den Gloverturn eine wichtige Rolle. Ein heißgehender Glover ist ein unbedingtes Erfordernis für guten Zug in der Kammer.

Die Regulierung der in diese über die Pyritöfen gelangenden Luftmenge geschieht 1. durch Kaminzug und 2. durch Ventilatoren.

1. *Natürlicher Zug.* Bei Kaminzug muß die Regulierung der Luftmenge den häufigen Veränderungen der Atmosphäre und den Veränderungen der mehr oder weniger schwankenden Wärmequellen, welche dem Kamin zuströmen, angepaßt werden. Es ist wichtig, an das Kammersystem nur einen solchen Kamin anzuschließen, in welchen mit Gleichmäßigkeit andere Gase von höherer Temperatur gelangen, derart, daß einerseits der Zug bewirkt wird und andererseits Störungen durch dessen zu große Schwankungen vermieden werden. Seitdem man in einzelnen Gegenden Deutschlands infolge gesetzlicher Bestimmungen das Ausblasen der Pyritöfen während des Beschickens zu vermeiden suchte, erwies sich der Zug bei einer Aufstellung der Bleikammern in 5 m Höhe über der Ofensohle bei Anwendung von 40–60 m hohen Schornsteinen als nicht genügend, um das Ausblasen völlig zu verhindern. Besser gelingt dies bei Anwendung einer Höhe von 7 m über der Ofensohle, während bei 10 m Höhe überreicherlicher Zug vorhanden war.

Wie wichtig eine weitgehende Möglichkeit der Regulierung des Zuges ist, zeigen am deutlichsten die einschlägigen Verhältnisse bei den MERCKSchen GUANO-WERKEN, Harburg, wo der Kaminzug zu stark war und normale Reaktionsverhältnisse in den Kammern erst eintraten, nachdem an Stelle desselben ein am Gasaustritt des Gay-Lussac angebrachtes, 4 m hohes Rohr die Zugregulierung bewirkte. Die günstige Wirkung eines heißgehenden Glovers läßt auch bei der S. 256 beschriebenen FALDING-Anlage in Mansfeld einen Kaminzug entbehren (allerdings werden dort die Röstgase mittels Ventilators von den Öfen abgesaugt).

Diese geschilderte Notwendigkeit der sorgfältigen Anpassung des Zuges in einem System an die jeweils bestehenden Verhältnisse zeitigte viele Arten von diesem Zweck dienenden Einrichtungen. Die einfachsten sind die hinter dem Gay-Lussac-

Turm eingesetzt, meist mit feuchtem Ton abzudichtenden Regulierschieber aus Bleiblech. Vollkommener sind solche, deren über das horizontal laufende Rohr hinausragender Teil für Herstellung eines Wasserverschlusses ausgebildet ist, sowie die um die Mittelachse drehbaren Drosselscheiben. Gut bewähren sich geräumige, meist als Laternen ausgebildete Erweiterungen im Endgasabzugrohr, in welche durchlochte Scheiben eingesetzt sind, deren Löcher unter geeigneter Benutzung der Laternenöffnung durch Stöpsel oder besser Scheiben aus Bleiblech nach Bedarf verdeckt werden können. Hydraulisch verschlossene, automatisch arbeitende Gasabsperrschieber s. LUNGE, Handbuch, S. 783 ff.

Die Bestrebungen, sich von den Schwankungen des natürlichen Zuges unabhängig zu machen, führten schließlich zur Benutzung des künstlichen Zuges durch

2. Ventilatoren. Allgemeine Angaben über diese s. unter Exhaustoren, Bd. V, 34, besonders Abschnitt Leistung. Vornehmlich kommen Bleiventilatoren in Betracht, welche große Volumförderung bei gleichzeitig geringer Druckerzeugung, wie dies die Verhältnisse im Kammersystem erfordern, zu bewältigen vermögen. Es empfiehlt sich, solche Ventilatoren möglichst direkt mit durch Anlasser regulierbaren Elektromotoren zu verbinden, um die Gasbewegung den herrschenden Zugverhältnissen stets anpassen zu können. Für die Aufstellung der Ventilatoren kommen, wie zuerst SCHLIEBS (*Z. angew. Ch.* **1905**, 1900; **1906**, 671; s. auch BENKER & HARTMANN, *Z. angew. Ch.* **1906**, 861) betonte, nur 3 Stellen in Betracht: 1. zwischen Öfen und Glover, 2. zwischen Glover und der ersten Kammer, 3. zwischen der letzten Kammer und dem Gay-Lussac.

Die Stelle 1, deren besonderer Zweck die Herstellung guten Zuges für die Öfen ist und welche eine gute Entstaubung voraussetzt, erfordert wegen der hohen Temperaturen als Konstruktionsmaterial Gußeisen, in zweiter Linie Schmiedeeisen, welches durch Isoliermaterial gegen Wärmeausstrahlung geschützt wird. Das Volumen der heißen Gase ist wegen der hohen Temperatur etwa doppelt so groß als weiter hinten. An dieser Stelle bewährte sich schon lange der mit besonderer Innenisolation und wassergekühlten Lagern versehene gußeiserne Ventilator P. KESTNERS. In Amerika wird der nach demselben Konstruktionsprinzip mit Asbestkitt ausgekleidete Ventilator von O'BRIEN für Temperaturen bis 540° verwendet. In jüngster Zeit wird der neue Ventilator System RATEAU (Bd. V, 37, Abb. 14) mit gutem Erfolg benutzt, welcher gestattet, die Gasquantitäten, die er bewegt, in weiten Grenzen zu ändern, ohne daß dabei sein Wirkungsgrad erheblich schwankt (*Z. D. I.* **1910**, 1661).

Stelle 2 ist weniger zu empfehlen, weil in ihr leicht Schwierigkeiten im Ventilatorbetrieb auftreten. Sie wird in den Fällen gewählt, wo die Widerstände vor der ersten Kammer durch die Apparatur zu groß sind und man den Exhaustor vor der Flugstaubkammer nicht aufstellen kann.

Die Ventilatoren müssen den Temperaturverhältnissen gut angepaßt sein; es bewährte sich in dieser Hinsicht eine von R. FORSTER, Berlin, hergestellte besondere Ausführungsform des Hartbleiventilators von P. KESTNER, *D. R. P.* 71383.

Stelle 3 wird am häufigsten benutzt; es errangen in dieser Anordnung die Hartbleiventilatoren von P. KESTNER (*Ch. Ztg.* **1910**, 734) besondere Erfolge. Sie bewegen sich nur mit 300–900 Drehungen bei einem Kraftverbrauch von $\frac{1}{2}$ – $1\frac{1}{2}$ PS und einer Stundenförderung von 1000–8000 cbm.

Die Verwendung mehrerer hintereinandergeschalteter Türme mit besonders zughemmenden Einbauten macht es ratsam, den Ventilator dicht vor oder hinter den großen Widerstand zu stellen. Bei Verwendung von 2 Gay-Lussac-Türmen

stellt man auch den Ventilator zwischen diese, bei 3 solchen zwischen den zweiten und dritten. Steinzeugventilatoren in Spezialkonstruktion (s. auch Bd. V, 34) werden am vorteilhaftesten zwischen den Kammern aufgestellt (*Z. angew. Ch.* **1905**, 1264), damit sie unter hohen Temperaturen nicht leiden. Der armierte Steinzeugventilator „Frithjof“ der *D. T. S.* ist imstande, Temperaturen von rund 60° auszuhalten (s. auch *Z. angew. Ch.* **1905**, 1735, 1814).

Die betonte Gleichmäßigkeit des Betriebs und die dadurch bedingte geringere Abhängigkeit vom Betriebspersonal sichern so große Vorteile, daß die Mehrkosten eines Ventilatorbetriebs gegenüber Kaminzug, selbst wenn man vom Intensivbetrieb, der ohne diesen ersteren nicht durchführbar ist, absieht, mehr als aufgewogen werden.

Betrieb der Bleikammern.

Bei Inbetriebsetzung von Bleikammern wird das Schiff zur Erzielung günstiger Reaktionsbedingungen mit Schwefelsäure von 45° Bé. (55 % H_2SO_4) beschickt.

Vorbedingung für die Einleitung des Kammerprozesses ist, daß zwecks günstiger Salpetersäureverdampfung bzw. -zersetzung der Glover heiß genug wird. Man erreicht dies am vorteilhaftesten dadurch, daß man beim Anheizen der Röstöfen sehr trockenes Material (trockenen Koks, trockenes Holz) verwendet und zunächst die in den Flugstaubkammern sich bildenden Wasserdämpfe vor dem Gloverurm ins Freie gelangen läßt. Erst wenn die Staubkammern einigermaßen trocken sind, schließt man den Glover an, so daß er ebenfalls getrocknet und vorgewärmt wird. Ist dies erreicht, so beginnt man mit der Beschickung der Röstöfen mit Kies. Es ist verfehlt, die geringen Kosten einer derartigen Vorwärmung zu scheuen, da sie nicht nur das Inbetriebbringen der Kammer beschleunigt, sondern auch andere Übelstände, welche sich hauptsächlich in der zu starken Verdünnung der aus dem Glover fließenden Säure zeigen können, vermeidet. Je heißer der Glover bei Einleitung des Röstprozesses ist, umso schneller kann man mit der Salpetersäurezuführung vorgehen. Als normal gilt eine solche, wenn sie etwa 12–15 % Salpeter in bezug auf abgerösteten Schwefel entspricht. Je heißer der Glover ist, umso mehr kann man diese Menge überschreiten und dadurch die Herbeiführung eines normalen Kammergangs beschleunigen. Diese verstärkte Zufuhr wird wieder eingestellt, sobald sich in der zweiten Hälfte des Kammerystems Gelbfärbung bemerkbar macht. Die normale Dauer einer Inbetriebsetzung (gerechnet von der ersten Aufgabe des Rösterzes an), für welche gewöhnlich 2 Tage angegeben werden, läßt sich erheblich herabmindern, wenn man sich von vornherein in der beschriebenen Weise einen heißen Gloverurm verschafft. In den ersten Tagen nach der Inbetriebsetzung ist zu berücksichtigen, daß die aus dem Gloverurm herausfließende Säure noch viel unzersetzte Stickoxydverbindungen enthält und deshalb sämtlich nach dem Passieren der Gay-Lussacs nochmals auf den Glover zurückgelangen muß.

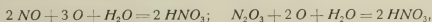
Läßt sich mit Hilfe der Auffangegläser der Tropftische die Schwefelsäurebildung in den Bleikammern erkennen, so wird langsam und intermittierend Wasserdampf zugegeben, bis nach einigen Stunden normale Betriebsverhältnisse eintreten.

Die Luftzufuhr richtet man im Anfang lediglich nach dem Betrieb der Öfen. Sind diese gut in Gang gekommen, so reguliert man den Zug derart, daß der Sauerstoffgehalt der Röstgase und derjenige der Endgase den S. 214 erörterten Mengen entspricht. In den Endgasen soll der Gehalt an Sauerstoff nicht unter 4 % betragen; meistens hält man ihn auf 5–6 %, seltener darüber.

Zug- und Druckverhältnisse. Bei normal arbeitenden Kammern beträgt der Druck von innen nach außen in der ersten Kammer etwa 2–3 mm Quecksilbersäule

und bei Intensivproduktion 6–7 mm. In den mittleren Kammern soll der Druck nur äußerst schwach sein, während die Endkammer schwachen Zug aufweisen darf, welchen man jedoch besser im Gay-Lussac-Turm einsetzen läßt.

Die Beurteilung der richtigen Dampf- oder Wasserstaubzufuhr ergibt sich aus der Stärke der Bodensäure, welche in der ersten Kammer in Deutschland auf 50–55° B \acute{e} , in England meist auf 54–57° B \acute{e} . gehalten wird, und der Tropfsäure, welche immer 2–3° niedriger ist. In der folgenden Kammer sind diese beiden Säuren um 2–3° schwächer. Bei den Messungen sind die Temperaturen zu berücksichtigen. In der letzten Kammer hält man die Säure meist auf 45° B \acute{e} . (55% H₂SO₄). Bei darunter liegenden Konzentrationen sind die Gase für den Eintritt in den Gay-Lussac zu feucht. Führt man zu wenig Dampf ein, so kann die Bildung von Bleikammerkristallen auftreten, welche sogar die Schauglasglocke (S. 226, Abb. 97) beschlagen können. Dabei ist es möglich, daß durch Lösen von Nitrosylschwefelsäure in der Bodensäure, wenn diese nicht durch den Glover geht, beträchtliche Stickstoffverluste eintreten. Zu große Wasserzufuhr läßt sich am Blasserwerden der Kammer erkennen und muß durch sofortiges Abstellen bis zu normalem Gang verbessert werden. Beschlägt sich die Schauglasglocke mit Wassertröpfchen, so sind schon ganz außergewöhnlich große Wassermengen in die Kammer gelangt. Zu große Wassermengen führen zur Bildung von Salpetersäure nach den Gleichungen:



welche auf das Blei korrodierend wirkt, namentlich wenn die Bodensäure unter 45° B \acute{e} . sinkt, weil dann die Salpetersäure in der Bodensäure gelöst bleibt, ohne durch Einwirkung von schwefliger Säure wieder umgesetzt zu werden (s. Theorie, S. 200).

Über die richtige Regelung der Einfuhr nitroser Gase („Salpeterzufuhr“) gibt die durch die Kammerlaternen oder die Schauglasglocken zu beobachtende Färbung (S. 226, Abb. 97) Aufschluß. In der ersten Kammer läßt die Trübung durch die Wolken von Schwefelsäure und wegen des Überschusses von schwefliger Säure keine Beurteilung zu, während in der zweiten Kammer die rötlichgelbe Färbung der Stickoxyde wahrnehmbar zu werden beginnt. Im letzten Teil der Kammersysteme, bei 3kammerigen in der dritten Kammer, muß die schweflige Säure praktisch vollkommen umgesetzt sein. Der wiederholt erwähnte Sauerstoffüberschuß von 5–6% erteilt den Kammergasen deshalb eine tiefrote Färbung, welche in der Laterne des Gay-Lussac-Turmes (s. S. 237) als braunrote oder orangerote Nuance bemerkbar ist. Tritt bei normaler Konzentration der Tropf- und Bodensäure ein Erblassen der Kammern ein, so rührt dies meist vom Mangel an nitrosen Gasen („Salpetermangel“) her. Zur sicheren Beurteilung dient die bekannte Nachweismethode derselben durch Übersichten mit konz. Ferrosulfatlösung. Normalerweise darf die Bodensäure die Reaktion (in Form der braunen Zone) nicht zeigen. Ein Auftreten würde das Fehlen von Wasser beweisen, namentlich wenn die entsprechende Tropfsäure die Reaktion nicht gibt. Bei den mittleren Kammern tritt sie normalerweise in der Bodensäure nicht, dagegen in der Tropfsäure stark auf, während die letzte Kammer ziemlich starke Reaktion der Tropf- und der Bodensäure zeigt. Durch Gegenwart sowohl zu kleiner wie zu großer Wasserdampfmen gen kann in der letzten Kammer entweder durch zu starke Absorption der Stickoxyde oder im zweiten Fall durch Entstehung von Salpetersäure die Reaktion auftreten. Derartige Unregelmäßigkeiten lassen sich vermeiden, wenn man in der letzten Kammer den Gehalt der Bodensäure nicht unter 45° (55,5%) und nicht über 51° B \acute{e} . (64%) gehen läßt. Zeigt die letzte Kammer rote Farbe und die Tropfsäure die Ferrosulfatreaktion, die Kammersäure jedoch nicht mehr, so fehlt es an

nitrosen Gasen („Salpeter“), und es tritt ohne stärkere Zufuhr derselben ein rasches Erblassen der Kammern ein.

Ein unregelmäßiger Kammergang läßt sich am leichtesten durch vermehrte Zufuhr von nitrosen Gasen ausgleichen, wenn gleichzeitig die beiden anderen Regulatoren, Wasserdampf und Zug, genügend Berücksichtigung finden. Deshalb müssen die Einrichtungen so gestaltet sein, daß einer solchen plötzlich notwendigen vermehrten „Salpeterzufuhr“ genügt werden kann. Wo diese nicht durchführbar ist, bleibt als Notbehelf die zeitweise Einschränkung der Pyritzufuhr.

In gut geleiteten Betrieben wird die gesamte Menge der im Kammersystem vorhandenen Stickstoffsäuren (der Glovernitrose, der frisch zugeführten Salpetersäure) und ihr Gehalt an Stickoxydverbindungen beständig kontrolliert und mit dem verbrannten Schwefel verglichen, um die Menge der in den Kammern zirkulierenden Stickoxyde so konstant wie möglich zu halten.

Über das zu berücksichtigende Verhältnis von schwefliger Säure zu den zirkulierenden Stickoxydgasen stellt H. PETERSEN folgende These auf:

„Ein Kammersystem von gegebenem Kammerraum verlangt für eine bestimmte Produktion eine genau bestimmte Menge Stickoxyde, welche in Umlauf zu halten sind. Wird die Zufuhr der schwefligen Säure und damit die Produktion aus irgend einem Grund geschwächt, so läßt sich die vorherige Menge an Stickoxyden nicht mehr in Umlauf halten; es wird weniger benötigt, u. zw. stellt sich diese Menge von selbst ein dadurch, daß bei dem gewöhnlichen System durch zu weitgehende Oxydation der Stickoxyde Untersalpetersäure aus dem Endrohr entweicht“ (*Z. angew. Ch.* 1907, 1103).

Der Salpeterverbrauch zusammen mit dem als Salpeter berechneten Stickoxydgehalt der Nitrose soll bei reichlichem Kammerraum (15 cbm pro kg Schwefel) rund 10 % des verbrannten Schwefels betragen. Bei geringerem Kammerraum muß mehr (15–20 %) und beim Intensivbetrieb sogar bis 25 % Salpeter im System zirkulieren, wobei dann durch entsprechend große Gay-Lussac-Türme für Verhütung von Verlusten gesorgt werden muß.

Auf 100 Tl. verbrannten Schwefel kommt ein Verlust von 2–3 Tl. Salpeter (NaNO_3). Ein Teil dieses Verlustes dürfte sich durch unvollständige Absorption im Gay-Lussac und durch den geringen Gehalt der entnommenen Schwefelsäure an nitrosen Gasen sowie aus unvermeidlichen Undichtigkeiten in der Apparatur erklären. Weitere Verluste können durch Reduktion des Stickoxyds zu Stickoxydul erfolgen. Nach INGLIS (*J. Ch. I.* 1906, 149; 1907, 670), der die Abgase von Schwefelsäurefabriken durch Abkühlen mit flüssiger Luft verflüssigte und untersuchte, beträgt der Stickoxydulgehalt nicht einmal 10 % des Gesamtstickstoffverlustes; ein erheblicher Betrag besteht aus Stickoxyd und Stickstoffdioxyd. Ein Verlust an Salpeter kann nach LUNGE auch durch die Koksfüllung des Gay-Lussacs erfolgen (s. S. 236), wird jedoch andererseits bezweifelt. Durch Vergrößerung der Gay-Lussacs kann der Verlust an Stickoxyden nur bis zu einer gewissen Grenze verringert werden, weil der Löslichkeitskoeffizient von N_2O_3 in Schwefelsäure durch die enorme Verdünnung mit Stickstoff und Sauerstoff in den Austrittsgasen verringert wird. Nach DITZ (*Z. angew. Ch.* 1918, II, 221) soll auch bei fluorhaltigen Blenden manchmal ein nicht erklärlicher Verbrauch an Salpetersäure beobachtet werden.

Die Temperatur der Kammern ist möglichst konstant zu halten und beständig durch Thermometer, die meist in der Nähe der Tropfische angebracht sind, zu kontrollieren (s. auch *Ch. Ind.* 1884, 17, 135; *Z. angew. Ch.* 1889, 271). Die Temperaturen der einzelnen Kammern nehmen von vorn nach hinten ab. Die erste Kammer

weist bei normalen Systemen meist eine Temperatur von 70–80° auf, seltener eine niedrigere bis herunter auf 50°. Im Winter betragen die Temperaturen rund 10–15° weniger. Intensivsysteme (0,9–0,75 cbm Kammerraum pro kg in 24 Stunden verbrannten Schwefel) kommen auf 90–95°. Die zweite Kammer zeigt meist 40–60°, die dritte Kammer 30–40°.

Selbst wenn die Röstgase, ehe sie in die Kammer gelangen, infolge Flugstaubabscheidung und durch Witterungsverhältnisse beeinflusst, mit niedriger Temperatur in die Kammer eintreten, läßt sich der Betrieb ohne Hindernisse durchführen. In der ersten Kammer steigt dann die Temperatur in kurzer Zeit auf 50°.

Der Gay-Lussac-Turm.

Die in den Abgasen der Kammern enthaltenen Stickoxydgase, welche vornehmlich aus Stickstoffdioxid mit geringen Mengen Stickoxyd bestehen, werden im Gay-Lussac-Turm durch Schwefelsäure von 60–62° Bé. absorbiert (s. Gleichungen S. 204 ff). Die so erhaltene nitrose Säure (Nitrose) wird unter Verdünnung mittels Zumischung von Kammersäure oder in besonderen Fällen von Wasser im Glover-turm durch heiße Röstgase von den Stickoxydgasen befreit und diese wieder in den Kammerprozeß zurückgeführt.

Über allgemeine Konstruktionsprinzipien des aus Bleiblech (nach LUNGE in Südfrankreich aus Volviclava) hergestellten Turmes s. Reaktionstürme, Bd. IX, 387.

Der Kubikinhalt des Gay-Lussac-Turmes wird für normale Kammerbetriebe zu rund 1% vom Kubikinhalt der Kammern angenommen, wobei gewöhnlich der ganze vom Bleimantel umschlossene (auch der durch das Ziegelmauerwerk beanspruchte) Raum gerechnet wird. Für Intensivsysteme ist es nötig, mindestens 2–4% des Kammerraums zu rechnen. Dabei berücksichtigt man nur die lichten Dimensionen innerhalb der Ausmauerung, ohne den Raum unterhalb des Rostes und über der Füllung mit einzubeziehen.

Demgemäß wählt man für:

Kubikinhalt der Kammern in cbm	Durchmesser des Turmes bzw. Seitenlänge in m	Höhe in m für Pyrit- und Blendeabrostung	Höhe in m für Schwefel- abrostung
4000–6000	1,8	15	8
2000–3000	1,2–1,5	12	8

Wird bei großen Systemen der Turmquerschnitt zu groß, so daß eine ungünstige Verteilung zu erwarten steht, so verwendet man mehrere Türme. In neuerer Zeit versieht man ohnedies rationell arbeitende Kammersysteme mit mindestens 2 Absorptionstürmen, um einerseits übermäßig hohe Türme zu vermeiden und andererseits für den Fall, daß durch eine Unregelmäßigkeit im Kammerbetrieb der Prozeß in den Gay-Lussac schlägt, durch den zweiten Apparat das System vor „Salpeterverlusten“ zu bewahren. Der kreisrunde Querschnitt des Turmes ist dem quadratischen vorzuziehen. Die Blechstärke des Bleies wählt man zu $3\frac{1}{2}$ –4 mm, diejenige der Böden, welche meistens als Schiff ausgebildet sind, zu 5–8 mm.

Bezüglich besonderer Konstruktionsformen sei bemerkt, daß MORITZ die seine Kammern (s. S. 251, Abb. 116) charakterisierende Konstruktionsart auch mit bestem Erfolge für Gay-Lussac- und Glover-Türme verwendet.

Zur Verhütung von Beschädigungen und Deformationen der Wände werden die Gay-Lussac-Türme gewöhnlich mit säurefesten Steinen (Klinkern) ausgelegt. Meistens benutzt man für das unterste Viertel Steine von 220 mm Stärke, für das

folgende Drittel des Turmes solche von 120 mm und für den darauffolgenden obersten Teil von 60 mm, ja sogar häufig nur Fliesen von 25 mm Dicke (s. Abb. 102). Bei sehr hohen Kokstürmen benutzt man die dabei entstehenden Vorsprünge, um, etwa in der Mitte des Turmes, einen zweiten Rost aus mit Bleiblech überzogenen Eisenschienen aufzulegen, so daß der Turm wie 2 hintereinandergeschaltete Türme wirken kann. Ein derartiger Rost (s. Abb. 102) ist jedoch nur mit Vorsicht zu verwenden und an den untersten Kanten mit kleinen Zacken zu versehen, um zu verhindern, daß die Säureverteilung ungünstig beeinflußt wird. Die Verlötung des Bleiblechs hat äußerst sorgfältig zu erfolgen, da die geringsten Undichtheiten in der Lotnaht zur raschen Zerstörung der Schienen führen. Um ein sie gleichfalls herbeiführendes Einschneiden des Kokes auf das verlötete Bleiblech zu verhindern, überdeckt man es zweckmäßig mit einem zweiten losen Blech, welches mit den erwähnten Zacken versehen sein kann.

Einen Fortschritt in der Konstruktion der Gay-Lussac-Türme bedeutet deren Ausmauerung auf eine durchgehende Wandstärke von 100 mm, wie sie H. PETERSEN (analog wie in Abb. 108, S. 243) mittels Anwendung von Formsteinen und Benutzung seiner besonderen, die gute Verteilung der Gase bewirkenden, Rostkonstruktion durchführt.

Angaben über Füllmaterialien für Gay-Lussac-Türme s. Bd. V, 591, ferner Bd. IX, 387 (Reaktionstürme) sowie *Ch. Ztg.* 1920, 122. Vorschläge zur Verwendung von RASCHIGS Ringen s. Bd. V, 592, Abb. 263. Die meiste Verbreitung als Füllmaterial findet wohl noch immer der Zechenkoks (Schmelzkoks), der, abgesehen von seiner Billigkeit, durch seine Vielgestaltigkeit und Rauheit eine vorzügliche Verteilung sowohl der Flüssigkeit wie der Gase bewirkt. (Nach dem Bericht des „Alkaliinspektors“ vom Jahre 1915 waren in England von 440 Gay-Lussacs 269 mit Koksfüllung versehen.) Der verwendete Zechenkoks darf nur wenig porös, muß aufs härteste (klingend hart) gebrannt und von silberweißer Farbe sein. Die mattschwarzen Stücke, welche leicht verschlammen, sind sorgfältig auszulesen. Um eine gleichmäßige Verteilung von Füllmaterial und Hohlräumen zu erzielen, ist es notwendig, den Koks sorgfältig in Zonen von möglichst gleicher Form und Größe zu lagern ($\frac{1}{3}$ Turmhöhe mit Stücken von 20–30 cm Korngröße von Hand gelagert, darauffolgend $\frac{1}{3}$ mit Korngröße 10–20 cm, die kleineren Stücke immer nach oben, und in gleicher Weise das oberste Drittel mit Stücken von Korngröße 5–10 cm). Noch leichter als die erwähnten schwarzen Stücke wird der Retortenkoks der Gasfabriken durch die Einwirkung der Schwefelsäure und der Reaktionsgase zersetzt. Nach LUNGE (*Ch. Ind.* 1885, 31) wird Stickstoffdioxid bei Gegenwart von Schwefelsäure durch Koks schon in der Kälte, rascher bei 30–40° und sehr rasch bei 70° zu Nitrosylschwefelsäure, ja sogar zu Stickoxyd, zersetzt, wobei Kohlendioxydentwicklung stattfindet. Selbst der härteste Schmelzkoks ist nicht widerstandsfähig genug, und es werden häufig Zugstörungen infolge Zerfalls der untersten Koksschichten zu Schlammassen verursacht. Durch Waschen des Turmes läßt sich die Störung wiederholt für kurze Zeit beseitigen; schließlich muß der Turm aber ausgeräumt werden. Hierbei ist zu beachten, daß sowohl Füllmaterial wie Ausmauerung große Mengen nitroser Gase zurückhalten, welche giftig auf den Organismus wirken (Bd. VI, 209). Von den aus diesem Grunde ausgearbeiteten amtlichen Vorschriften ist die wesentlichste die Herstellung einer Zugverbindung des aus der Anlage ausgeschalteten Turmes mit dem Schornstein. Als schützende Respiratoren bewähren sich die im Krieg benutzten, mit aktiver Kohle (Bd. VII, 89) gefüllten Gasmasken ausgezeichnet. Außer den Bd. VI, 209 genannten Gegengiften werden Chloroform (pro 10 Minuten 3–5 Tropfen in einem Glase Wasser; *Ch. Ind.* 1904,

290, 379) und Campherinjektionen angewendet. Ganz bedeutend lassen sich die durch das Zermürben des Kokes eintretenden Störungen einschränken, wenn man den untersten Teil des Turmes (etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ der Turmhöhe) mit Füllkörpern (s. Bd. V, 593) aussetzt. Besonders gebräuchlich sind hierfür die Bd. V, 593, Abb. 268 gezeigten Zylinderkörper. Ein nach diesen Prinzipien gefüllter Gay-Lussac-Turm ist in Abb. 102 wieder gegeben.

Zum Füllen von Gay-Lussacs haben sich nach LÜTY und NIEDENFÜHR (Z. angew. Ch. 1902, 242) LUNGE-ROHRMANNsche Plattentürme (Bd. V, 594; s. auch Reaktionstürme, Bd. IX, 387) derart bewährt, daß bei ihrer Mitverwendung eine Totalhöhe von 5–6 m genügt, um die gleiche Wirkung wie mit einem Koksturm von 9–12 m Höhe zu erreichen. In Deutschland und England wurden derartige Konstruktionen jedoch nur ganz vereinzelt gebaut.

Die bereits S. 236 erwähnten Gay-Lussacs nach PETERSEN sind mit geriffelten Prismensteinen (Abb. 103, D. R. P. 302753) gefüllt. Durch ihr dachförmiges Oberteil im Verein mit der Riffelung wird eine vorzüglich kleintropfige Verteilung der Rieselsäure bewirkt, während das Gas durch die ständigen Prallflächen, welche die Bodenseiten der gekreuzt gelagerten Prismen bilden, mit ihr in innigste Berührung gelangt.

Die an der Färbung der Endgase erkennbare gute Wirkung des Gay-Lussacs wird mittels der im Eintritts- und Austrittsrohr angebrachten Laternen beobachtet, welche durch in diese Rohre eingesetzte, einander gegenüberliegende Glasscheiben, seltener ganz aus Glas gefertigte Rohrstücke, gebildet werden.

Die Zirkulation der Berieselungssäure erfolgt mittels Druckfässer (Montejus) (Bd. IV, 208), Pulsometer (Bd. IX, 255) oder Säurepumpen (Bd. IX, 270). Durch diese wird die Flüssigkeit in auf dem Turm aufgestellte, mit Bleiblech ausgelegte Reservoirs gefördert. Den Förderapparaten, welche gewöhnlich unter Hüttenflur aufgestellt werden, fließt aus entsprechend ange-

Abb. 102. Gay-Lussac-Turm nach NIEDENFÜHR. Bleimantel 3 mm dick, 12,5 m hoch, 3 m Durchmesser. *B* Ständer (6 Stück) des Gerüsts für den Bleimantel; *C* Netzwerk aus säurefesten Steinen mit Kühlkanälen; *D* Querbalken des Gerüsts; *E* Gaseintritt; *F* Steinrost; *G* Zylinderfüllung; *H*, *H*₂ Roste aus verbleiten Eisenbahnschienen; *J* Säureverschlüsse mit Bleikappen; *L* Verteilungsrinnen für Rieselsäure; *M* hölzerner Ring; *O* gußeiserne Konsolen; *P* Pfeiler; *Q* Normalsteine, hochkant gestellt; *S* Schiff (15 cm hoch, 6 mm Bleiblech).

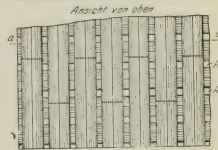
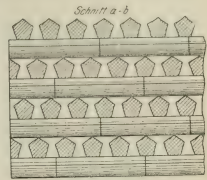


Abb. 103. Prisenfüllung nach H. PETERSEN, Steglitz.

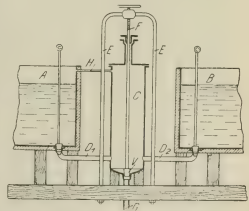


Abb. 104. Füllventil für Druckfässer.

brachten Speisekästen die Säure zu. Der Zulauf zu den Pulsometern erfolgt unter Benutzung von Bodenventilen (s. Bd. IX, 255). Für Druckfässer müssen die Speisekästen mit einem besonderen Einlaßventil verbunden werden. Eine derartige Einrichtung kann gleichzeitig für mehrere Speisekästen dienen (Abb. 104).

Das Einlaßventil ist ebenso hoch wie die Speisekästen, der Abfluß *G* jedoch etwas tiefer als der ihrige gelegen, so daß die von den Ventilen der Kästen *A* und *B* abführenden Röhre *D*₁ und *D*₂ mit dem Ventilylinder *C* kommunizieren können. Durch gleichzeitiges Öffnen der Ventile von *A* und von *C* füllt man das Druckfaß voll und preßt mittels der im Eisenbügel *E* montierten Ventilschneide *F* den Kegel *V* fest auf seinen Sitz, worauf man das Montejus unter Druck setzen kann. Der Ventilylinder *C* ist mit einem Deckel zu versehen, um im Falle einer Undichtheit von *V* ein Herausschleudern von Säure zu verhüten.

Das für die gute Wirkung des Gay-Lussac-Turmes erforderliche gleichmäßige

Abfließen der Absorptionssäure über den ganzen Querschnitt in einem den zu absorbierenden Bestandteilen des entgegenströmenden Gases entsprechenden Verhältnis wird mittels besonders sorgfältig konstruierter Verteilungseinrichtungen erreicht. Bezüglich solcher s. Säureverteiler, Bd. X, 45, wo das dafür gebräuchliche SEGNERsche Verteilungsrad, ferner die neueren mechanischen Verteiler von LUNGE und von RABE beschrieben sind. Die einfache bewährte Säureverteilung von H. PETERSEN s. S. 244 (Abb. 110). Für die Säureabflüsse in den Turm werden durch die dort gezeigten gezähnten kleinen Bleiglocken gasdichte Verschlüsse gebildet (s. auch Abb. 102).

Beim Fördern der Säure durch die Druckgefäße tritt, sobald die letzteren fast völlig geleert sind, mit den letzten Anteilen der Säure Druckluft mit größter Heftigkeit aus dem Zuführungsrohr in den auf dem Turm stehenden Behälter. Zur Verhütung eines Herumschleuderns der Säure werden Ausblasevorrichtungen benutzt. Als solche bewährt sich diejenige, welche in Abb. 105 wiedergegeben ist. Bei ihr ergießt sich das Luft-Säure-Gemisch durch ein in größerem Bogen sich erweiterndes Rohr in den Topf *C*, um sich mittels dessen Öffnungen langsamer in der Säure zu verteilen.

In Abb. 105 ist die ganze Förderanlage gezeigt, und es sind 2 übliche Arten von Säurebehältern *A* zu erkennen. Das unter-

stehende Gefäß *A* ist zur raschen Bemerkbarkeit von Leckagen auf kleine Pfeiler gestellt. Die gemauerte Bodenfläche darunter hat Gefälle nach der flachen ausgemauerten Pulsometergrube. Für die Anordnung der Pulsometeranlage ist wesentlich, daß man eine Schaltung mittels mehrerer Ventile *c* trifft, die mit Leichtigkeit gestattet, ein reparaturbedürftiges Pulsometer *D* ohne jede Betriebsstörung auszuwechseln, derart, daß für eine ganze Anzahl der Druckgefäße nur ein einziges Reservepulsometer *R* nötig ist. Die Säure wird in das deckige, mit Überlaufrohr *a* versehene Hochreservoir durch den Ausblasetopf *C* hindurch gefördert. Von dem Hochreservoir läßt man mittels eines Steinzeughahns die Säure in die beschriebenen Verteiler einlaufen. Durch die Möglichkeit der Hahn- und der Pulsometereinstellung kann das Flüssigkeitsniveau in einem derartigen Hochreservoir ziemlich konstant erhalten werden.

Dagegen erfordern die beim Betrieb mit Druckfässern auftretenden großen Schwankungen der Flüssigkeitsmengen im Hochreservoir Zwischengefäße, welche beständig auf konstantem Niveau bleiben. Als solche werden selten MARIOTTESche Flaschen benutzt. Gebräuchlicher ist der Balancierapparat (Abb. 106), bei welchem ein auf einer Schneide drehbarer Doppelhebel *D* im Hochreservoir *A* ein Ventil *E* lüftet, wenn im Niveaugefäß *B* ein offener Schwimmer *C* aus Bleiblech sich infolge des sinkenden Niveaus senkt. Durch die einströmende Säure steigt der Schwimmer wieder nach oben, wodurch sich das Ventil *E* im Hochreservoir *A* wieder schließt.

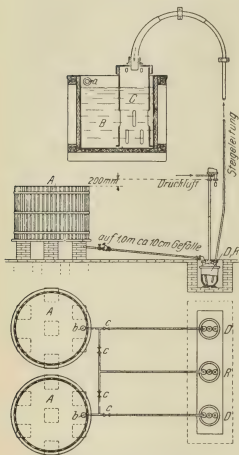


Abb. 105. Ausblasetopf nach H. PETERSEN, Steglitz.

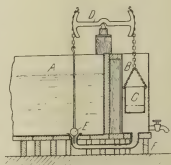


Abb. 106. Balancierapparat.

Betrieb. Das in den Gay-Lussac eintretende Gas muß in der Laterne deutlich rotbraune Farbe aufweisen, während die Austrittslaterne farblos erscheinen muß. Die in den Kamin geleiteten Austrittsgase dürfen an der Schornsteinmündung eine höchstens gelbliche Wolke bewirken. Um die Gase kühl genug in den Gay-Lussac gelangen zu lassen, gibt man der letzten Kammer nur wenig Wasserdampf, so daß ihre Säure unter 50°Bé . ($63\% \text{H}_2\text{SO}_4$) bleibt. Selten kühlt man das Gas auch noch mittels Kühlröhren oder mittels Rohrbündelkühler (*Z. angew. Ch.* 1906, 136). Außer der günstigsten Absorptionskonzentration von $60-62^{\circ} \text{Bé}$. (78 bis $81,6\% \text{H}_2\text{SO}_4$), welche sich leicht in dem Gloverturn erzielen läßt, ist niedrige Temperatur der Absorptionssäure erforderlich. Diese kühlt man deshalb, indem man sie durch wassergekühlte Rinnen laufen läßt, oder mittels in die Speisekästen eingelegter Kühltischen aus Blei, in welchen das Wasser von unten nach oben im Gegenstrom zur Säure fließt. Besser wirken Rohrbündelkühler aus Blei. Im allgemeinen benötigt man zur Absorption im Gay-Lussac bei normalem Betrieb der Hälfte der Tagesproduktion an Gloversäure. Die meisten Fabriken lassen jedoch, um einer möglichst vollkommenen Absorption sicher zu sein, die der Produktion entsprechende Menge auf den Turm gehen. Bei Intensivbetrieb muß, wenn keine Verluste an nitrosen Gasen eintreten sollen, mehr als das Doppelte der Tagesproduktion den Gay-Lussac passieren. Die aus dem Gay-Lussac ablaufende Säure, die Nitrose, soll bei gewöhnlichem Kammerbetrieb nur etwa $1/2^{\circ} \text{Bé}$. schwächer sein als die oben aufgebene Säure.

Die bei normalem Kammerbetrieb resultierende nitrose Säure des Gay-Lussacs ist nur wenig gefärbt und riecht schwach nach salpetriger Säure. Beim Verdünnen mit warmem Wasser schäumt sie lebhaft und entwickelt braunrote Dämpfe. Der Gehalt an Stickoxydgasen wird täglich mittels der S. 240 erwähnten Permanganatmethode ermittelt (als N_2O_3). Der Gehalt der Nitrose an N_2O_3 wird beeinflusst von der Menge der Umlaufsäure. Je größere Mengen von dieser man im Betrieb hat, desto schwächer ist die Nitrose (s. S. 234 angeführte These von PETERSEN). Der Gehalt soll nie unter $1\% \text{N}_2\text{O}_3$ betragen. Bei $2\frac{1}{2}\% \text{N}_2\text{O}_3$ liegt Gefahr vor, daß unabsorbierte Gase entweichen. Für einwandfreie Wirkung des Gay-Lussac-Turmes sind gute Zugverhältnisse von größter Wichtigkeit. Wird infolge schlechten Zuges der Sauerstoffgehalt zu gering, so kann sich das in der letzten Kammer noch vorhandene Stickoxyd nicht höher oxydieren und passiert unabsorbiert den Turm. Dieser Stickoxydgasverlust kann noch vergrößert werden, wenn gleichzeitig Schwefeldioxyd vorhanden ist, welches die in der Gay-Lussac-Säure gelöste Nitrosylschwefelsäure unter Stickoxydbildung zersetzt. Aus diesen Gründen müssen die Endgase immer einen Sauerstoffgehalt von $5-6\%$ besitzen. Die erwähnten Fehler im Gange des Turmes sind durch Entweichen von roten Dämpfen aus dem Schornstein, sowie durch die Analyse der Nitrose erkennbar. Diese ist dann von dunkelvioletter Farbe, die sich bis zur Undurchsichtigkeit verstärken kann, und wird von perlenden kleinen Stickoxydbläschen durchsetzt. Dabei ist leicht die durch Schwefelsäurebildung verursachte Erwärmung bemerkbar. Solche Nitrose wird wegen der Färbung als Blaue Säure bezeichnet (s. S. 203).

Kammerregulator von PETERSEN. Derartige Störungen treten umso leichter auf, je mehr sich der Kammerbetrieb einem Intensivbetrieb nähert. Völlig ferngehalten können sie nur durch einen Zwischenturm, den Kammerregulator von PETERSEN, werden. Er beruht darauf, daß eine nitrose, gekühlte Schwefelsäure von 55°Bé . (praktisch wird eine solche in den Grenzen von $55-57^{\circ} \text{Bé} = 66,9$ bis $73\% \text{H}_2\text{SO}_4$ verwendet) nicht nur erhebliche Mengen schwefliger Säure unter

Entwicklung von nitrosen Gasen (N_2O_3 und NO_2) aufnehmen kann, sondern auch ein außerordentliches Absorptionsvermögen für nitrose Gase von der Zusammensetzung N_2O_3 besitzt.

Mit Säure genannter Konzentration wird ein zwischen der letzten Kammer und dem Gay-Lussac eingeschalteter Absorptionsturm von der Konstruktion des letzteren berieselt.

Es genügt für Systeme von 6–8000 cbm Inhalt ein Regulator von 0,2% Inhalt derselben, für Systeme von 4–6000 cbm Inhalt ein Regulator von 0,3% Inhalt derselben und für Systeme von noch geringerem Inhalt ein Regulator von 0,4–0,5% Inhalt derselben.

Wegen der leichteren Einordnung in das Betriebssystem gibt PETERSEN dem Regulator dieselbe Höhe wie den Gay-Lussac-Türmen, jedoch nur die Hälfte von deren Durchmesser. Enthalten die aus der letzten Kammer kommenden Gase Schwefeldioxyd, so wird dieses in dem Turm umgesetzt und das entweichende nitrose Gas im Gay-Lussac-Turm aufgefangen. Besitzen die Kammergase dagegen einen Überschuß von N_2O_3 , so wird dieses im Regulator aufgehalten, wodurch einem Entweichen von nitrosen Gasen aus dem so entlasteten Gay-Lussac vorgebeugt wird.

Fehlt es infolge der S. 233 geschilderten Störungen an N_2O_3 in den Kammerendgasen, so kann aus dem Gay-Lussac nur eine arme Nitrose abfließen. In solchem Falle wird aus einem Regulator das fehlende Stickoxydgemisch entbunden und bewirkt, daß die abfließende Nitrose des Gay-Lussac ihren normalen Gehalt beibehält. Wegen dieser ausgleichenden Wirkungen nennt PETERSEN seinen Apparat Kammerregulator. Er ist unentbehrlich für erfolgreichen Intensivbetrieb (*Z. angew. Ch.* 1910, 1675; 1911, 877; *Ch. Ztg.* 1909, 409).

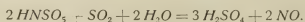
In Fällen, wo infolge von unvorhergesehenen Widerständen in einer Anlage ein System von Gay-Lussac-Türmen und Kammerregulatoren statt in der ursprünglich vorgesehenen Hintereinanderschaltung in Parallelschaltung verwendet wurde, mußten die Kammerregulatoren auch gleichzeitig die Funktionen von Gay-Lussac-Türmen mit übernehmen. Dies geschah dadurch, daß die auf den (der Kammer folgenden) ersten Gay-Lussac aufzugebene frische Säure zur Hälfte mit der aus diesem Turm ablaufenden Nitrose verdünnt wurde.

Für die Betriebskontrolle werden die Endgase analysiert. Zum Abziehen der Gase benutzt man möglichst große, gegenseitig auswechselbare Aspiratoren oder bis 100 l und mehr fassende, durch Ausbildung zu MARIOTTESchen Flaschen auf Entnahme von Gasdurchschnittsproben innerhalb 24 Stunden eingerichtete Glas-, Bleiblech- oder Eisenblechgefäße. Die Gase leitet man durch Zehnkugelhöhren, die mit $n/2$ -Alkalilösung beschickt sind, welche dann unter Anwendung von Phenolphthalein zurücktitriert wird. Der Gesamtsäuregehalt der Gase wird als SO_2 angegeben. – Zur Bestimmung der geringen Menge der Stickoxyde leitet man die Endgase durch mittels verdünnter Schwefelsäure angesäuerte $n/2$ -Permanganatlösung, welche nach dem Versuch mit Eisenvitriol oder Ammoniumferrosulfatlösung entfärbt wird, deren Überschuß man alsdann mit $n/2$ -Permanganatlösung zurücktitriert. Automatisch wirkende Apparate für diese Zwecke s. LUNGE, Handbuch.

(Seit 1. Juli 1889 wurde in Deutschland der Maximalgehalt an Säure in den Austrittsgasen Schwefelkies brennender Werke auf 5 g und der Blende abröstenden Werke auf 8 g SO_2 pro cbm festgesetzt).

Der Gloverturm.

Zur Zersetzung der Nitrose des Gay-Lussac-Turmes, der Denitrierung, wird diese, gemischt mit Kammersäure, in feinverteilter Form der Wirkung der heißen, den Kiesöfen entströmenden Röstgase ausgesetzt. Die in der Nitrose enthaltene Nitrosylschwefelsäure erleidet dabei eine Zersetzung (Denitrierung) nach folgender Gleichung:



Die im Glover herabrieselnde Säure wird aber auch durch die große Wärme der Röstgase konzentriert, und diese letzteren erleiden eine Abkühlung unter Aufnahme eines Teiles des in der Kammer nötigen Reaktionswassers in Dampfform.

Die Bedingungen, unter denen diese Vorgänge am günstigsten verlaufen, schaffen im Gloverurm 2 Zonen: eine Denitrifikationszone im oberen und eine Konzentrationszone im unteren Teil desselben. Die Denitrifikationszone soll möglichst kurz sein, damit die Konzentration erst dann beginnt, wenn die vollständige Denitrifizierung erfolgt ist, weil bei höherer Konzentration eine Denitrifizierung schwieriger zu erreichen ist.

Des weiteren tritt im Glover eine Absorption des in den Röstgasen enthaltenen Schwefelsäureanhydrids ein.

Dem Glover fällt schließlich noch die wichtige Funktion der Einführung von Salpetersäuregasen in die Kammer zu.

Für die Konstruktion des Gloverturms, speziell seines Gerüsts, gelten die für Reaktionstürme im allgemeinen angegebenen Grundsätze sowie die bei Beschreibung der Bleikammern und des Gay-Lussac-Turmes angegebenen Richtlinien. Man baut ihn meistens zylinderförmig, selten 4eckig und gibt ihm einen Durchmesser von 2,7–3 m bei einer Höhe von 7–9 m, ausnahmsweise bis herunter zu 6 m. Nach LUNGE benötigt ein Gloverurm für je 1000 kg täglich verbrannten Pyritschwefel 15 cbm Turminhalt, von Blei zu Blei gemessen. Andere Konstrukteure geben noch geringere Turminhalte (*Z. angew. Ch.* 1909, 1183).

Die aus dem Glover austretenden Gase sollen Temperaturen von mindestens 60–75°, besser bis herauf zu 90° besitzen, während solche von nur 50° für den Kammerbetrieb bereits ungünstig sind.

Das Fundament wird noch sorgfältiger als für den Gay-Lussac errichtet. Seine Ziegelgewölbe sind mit besonders starken Ankern zu versehen. Es ist unerlässlich, es mit einem 3–4 mm dicken Bleiblech abzudecken, um bei ungünstigen Betriebsverhältnissen auf dasselbe gelangende Säure vom Mauerwerk abzuhalten. Dieses Schutzblei wird an den Rändern schalenförmig nach oben gebogen, derart, daß man die so gebildete flache Schale benutzen kann, um das in sie gestellte Schiff bzw. die Bodensäure des Glovers mit Wasser zu kühlen. Der Bleimantel wird aus 6 mm, der Boden, meist als Schiff ausgebildet, aus 15 mm, die Laschen aus 4 mm dickem Bleiblech angefertigt. Das Mantelblech muß sorgfältig nach den dafür geltenden Konstruktionsprinzipien im Gerüst, für welches man meistens Eisenkonstruktion wählt, aufgehängt werden. Gerüstfreie Konstruktion s. *Z. angew. Ch.* 1918, 3. Der Boden wird aus Bleiplatten in der für die angegebene Dicke üblichen Weise geformt und am Rande behufs Bildung des Schiffes in einer Höhe von 30 cm aufgebogen. In neuerer Zeit lötet man den Boden an den Seitenwänden fest, wodurch die Benutzung obenerwähnter Wasserkühlschale erleichtert wird. Eine Luftkühlung von Gloverböden sucht NIEDENFÜHR zu erreichen, indem er sie auf eine Holzdielung, die auf ein Kühlkanäle bildendes Netzmauerwerk von Klinkern aufgelegt ist, stellt (in analoger Weise wie in Abb. 102).

An dem Schiff wird eine Auslaufschnauze von Blei angebracht, aus welcher die Säure beständig ablaufen kann. Sie wird noch durch eine leicht zu erneuernde falsche Schnauze, welche aus einem dicht auf die eigentliche Auslaufschnauze aufgeschlagenen Bleiblech besteht, vor der Einwirkung der heißen Säure möglichst geschützt. An Stelle der falschen Schnauze verwendet man in neuerer Zeit entsprechende Teile von Quarzglas, aus welchem ebenfalls andere, starker Abnutzung ausgesetzte Hilfstteile des Glovers (Rinnen, Siphonrohre) gefertigt werden (*Z. angew. Ch.* 1912, 1850). Bei den Türmen mit angelötetem Boden benutzt man Ablaufrohre von Blei, von welchen jedoch mindestens 2 angebracht werden müssen, damit eines zur Reserve betriebsbereit ist, wenn das andere unbrauchbar werden sollte.

Immer legt man auf den eigentlichen Gloverboden einen zweiten losen Boden, über welchem die Bodenausmauerung erfolgt. Zwischen beiden Böden bringt man, um die Haltbarkeit des eigentlichen Bodens zu erhöhen, häufig eine 1–2 cm dicke Quarzsandschicht unter. Der Mantel des Gloverturms wird stets mit säurewiderstandsfähigem Material ausgefüllt. Als besonders hierzu geeignet gilt die Lava von Volvic, einem Dorf bei Clermont-Ferrand im Departement Puy-de-Dôme in Zentralfrankreich. Sie kann in Blöcken von beliebiger Größe gewonnen werden. Man fertigt aus ihr Ringe oder Ringsegmente an, die man aufeinander schleift oder mit Hilfe geeigneter Rinnen, die mit einem steifen Kitt von Volviclavamehl und Wasserglas ausgefüllt werden, derart zusammenkittet, daß man damit den ganzen Turm aussetzen kann.

Zahlreiche deutsche Firmen, so die *D. T. S.*, die *STELLAWERKE*, Berg.-Gladbach, die *SÄCHSISCHEN TONWERKE* u. a. stellen ein gut gesinterter ausgezeichnet säurewiderstandsfähiges Steinzeugmaterial her, welches in Deutschland die Anwendung der Volviclava fast verdrängt hat. Auch kommen als Ersatz für diese die während des Krieges als vorzüglich widerstandsfähig gegen heiße Schwefelsäure erkannten rheinischen, basaltischen Lavagesteine sowie ein quarzreiches westfälisches Naturgestein in Betracht (*Z. angew. Ch.* 1917, 229; 1918, I, 48; *Ch. Ind.* 1919, 227).

Eine gute Mischung für säurefeste Steine läßt sich aus etwa 40–50 Tl. Quarz, 30–40 Tl. feuerfestem Ton und 20–25 Tl. möglichst eisenfreiem Feldspat herstellen (*Ton-Ind.* 1890, 642).

Benutzt man für die Ausmauerung unbearbeitete Steine, so muß man diese mittels eines Mörtels aus Quarzmehl und Wasserglas untereinander verbinden. Mit solchem säurewiderstandsfähigen Kitt werden auch vorteilhaft die in mehreren Lagen verlegten Fliesen, mit denen man den Boden bedeckt, untereinander verkittet. Dem untersten Teil des Turmes, wo die heißen Gase eintreten, gibt man gewöhnlich ein Futter von etwa 50 cm Dicke (dessen einzelne Steine mit Quarzpulver oder Asbestmehl und Wasserglas verkittet werden, besonders in der Nähe des Gaseintritts) bis zur Höhe von etwa 1,2 m und läßt dann die Dicke auf 38 cm abnehmen. Die so entstehenden Vorsprünge dienen als Auflager für die Roste zum Tragen der Füllkörper (Abb. 102, 107). Besser bildet man den Rost durch Bögen, welche unter Vermeidung vieler Fugen, aus konischen Formsteinen zusammengestellt sind (Abb. 108). In entsprechenden Höhen wird die Auskleidung des Turmes auf 26 cm und zuletzt auf 12 cm abgestuft (Abb. 107).

Ausmauerungen in einer Stärke von 30 cm, direkt über dem Rost beginnend, verwendet H. PETERSEN bei seinen verbreiteten Glovertürmen ohne jede Abstufungen und vermeidet so ein Ansammeln von Säure auf ihnen und eine nicht genügend beachtete Zerstörungsmöglichkeit des Innenfutters (Abb. 108).

Die Bogen des Rostes *c* werden mit Hilfe von gitterförmig durchbrochenen, aus säurebeständigen Normalsteinen hergestellten Wänden derart gestützt, daß die durch das Gaseintrittsrohr *i* in den Turm gelangenden Gase sich gleichmäßig auf die ganze Rostfläche verteilen. Über den Bogenrost wird eine Lage hochkant gestellter Normalsteine zur Auflagerung der Füllkörper gesetzt. Der Teil *e* des ausgemauerten Gaseintrittsrohrs besteht aus Gußeisen, der Teil *f* ist der Bleistützenanschluß an den Turm. Zur Fernhaltung der Säure von den unteren Stützenden der hölzernen Vertikalständer sind diese in gußeiserne Schuhe *m* mittels einer Teer- oder Asphalt-Schwefel-Mischung eingekittet.

Säuretürme ohne Bleimantel von STEULER & CO. s. *D. R. P.* 227 282.

Über Füllkörper für Glovertürme s. Bd. V, 593, 595, Abschnitt 2.

Der Gloverturm von PETERSEN (Abb. 108) ist mit Prismensteinen (Bd. V, 593, Abb. 267) gefüllt. Ihre Wirkungsweise ist analog derjenigen der S. 237 beschriebenen 5kantigen Prismenkörper. Sie lassen sich auch dort, wo es die Beschaffenheit der Röstgase erfordert, in den untersten Partien der Türme beliebig

weit auseinandersetzen und sind bei eintretender Verschlammung mittels Durchwaschens besonders leicht zu reinigen.

In den Entwicklungsperioden der Glovertürme verwendete man als Füllkörper auch Flintsteine (in England sind jetzt noch nach dem Bericht des „Alkaliinspektors“ für 1915 von 338 Glovertürmen 130 mit Flintsteinen gefüllt) und Quarzbrocken, welche letztere sich wegen ihrer Neigung zu zerspringen wenig bewährten. In Amerika verwenden jedoch HERRESHOFF und auch FALDING Quarzbrocken unter Benutzung besonderer Vorrichtungen zum Schutz des Bleimantels und erreichen dadurch eine Gloverssäure, welche frei von Eisen-

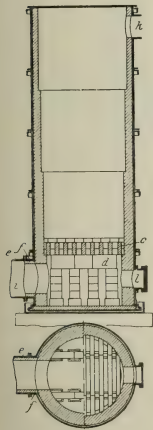


Abb. 107.

Gloverturm der STELLA-WERKE A.-G., Berg.-Gladbach, mit geradem Rost und abgestufter Ausmauerung.

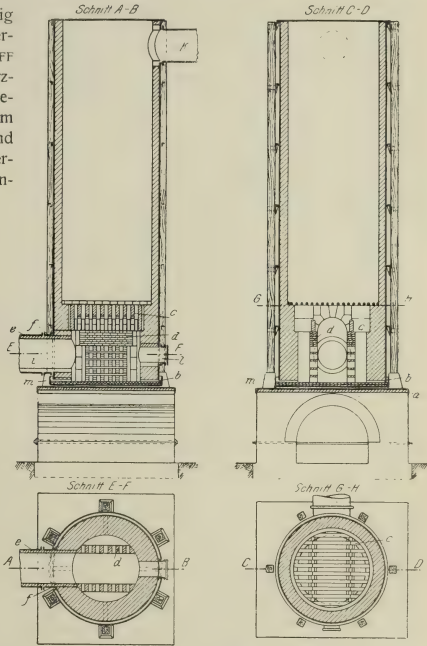


Abb. 108.

Gloverturm von H. PETERSEN, Steglitz.

b Schiff; *c* Bogenroste; *d* Pfeiler; *e* gußeisernes Anschlußrohr; *f* Bleianschlußrohr; *i* Eintrittsrohr; *k* Austrittsrohr; *l* Putzloch; *m* Gußeisenschuh.

und Aluminiumverbindungen ist (*J. Ch. I.* 1908, 269), namentlich wenn das verwendete Schwefeldioxyd durch Verbrennen von Schwefel gewonnen wird.

Die Rohrverbindung des Glovers mit den Kiesöfen wurde früher dadurch hergestellt, daß der von diesen abführende Kanal mit einem aus aufeinander geschliffenen Teilen von Volviclava gefertigten Rohr in geeigneter Weise mit dem Bleiblech des Glovers verbunden wurde. Jetzt geschieht diese Verbindung in Deutsch-

land fast ausschließlich mittels eines schräg abwärts verlaufenden gußeisernen Rohres (aus säurebeständigem Guß) in der S. 242, Abb. 107, 108, 112 beschriebenen Weise.

Für die Verteilung der Säure auf dem Gloverturm können die Systeme, welche beim Gay-Lussac beschrieben sind, Verwendung finden. Je zahlreicher die Einflußöffnungen in der Turmdecke sind, desto gleichmäßiger wird der ganze Turmquerschnitt von der Berieselung getroffen. Unerläßliche Bedingung ist dabei wieder, daß jeder Teil in gleichen Zeiträumen gleiche Flüssigkeitsmengen erhält. Bei kleineren Durchmessern der Türme erreicht man dies vorzüglich mit dem SEGNERschen Rade (Bd. X, 49, Abb. 19) bei Verwendung von RABES Meßhähnen (Bd. IX, 438, Regler).

Meistens benutzt man, namentlich für größere Turmquerschnitte, eine Anzahl von über der Turmdecke verlaufenden Überlaufrinnen, welche mit Säureverschlüssen

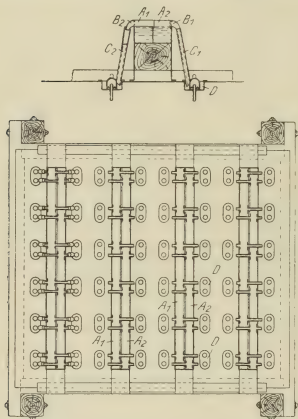


Abb. 109. Verteilungssystem für Glovertürme nach H. PETERSEN, Steglitz.

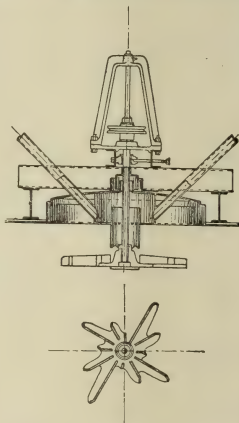


Abb. 110. Mechanischer Säureverteiler von H. PETERSEN, Steglitz.

auf der Turmdecke in Verbindung stehen. Die Regulierung zum Verteilungsgefäß geschieht mittels Tonhahns von Hand und richtet sich nach der Konzentration und dem Denitrierungsgrad der aus dem Ablaufrohr ausfließenden Säure. Eine derartige Rinnenverteilung (Abb. 109) wird für den Gloverturm von PETERSEN verwendet.

Die vom Hochbehälter durch den Verteilungskasten auf die Rinnen A_1 , A_2 gelangende Säure rinnt durch die Überlaufschneuzen B_1 , B_2 und die abnehmbaren Röhren C_1 , C_2 in die mit gezähnten Abschlußglocken versehenen Säureverschlüsse der Turmdecke. Die beiden nebeneinanderliegenden Rinnen A_1 , A_2 bewirken, daß, wenn an einer Rinne ein Überlauf versagt, deren Turmpartie von der danebenliegenden Rinne immerhin noch so beschickt wird, daß selbst dann noch mit einer einigermaßen gleichmäßigen Berieselung gerechnet werden kann.

Die mechanischen Röhrenverteilungen von RABE s. Bd. X, 51. PETERSEN stattet in neuerer Zeit seine Glovertürme mit dem mechanisch betriebenen Säureverteiler, welchen Abb. 110 wiedergibt, aus.

Die Abflußsäure aus dem Glover gelangt am besten durch einen Schlammabsetzkasten (D in Abb. 114), in welchem sich die Schlammbestandteile infolge lang-

samer Fortbewegung der Säure zu Boden setzen können, in ein Kühlgefäß *A* (Abb. 111), in welchem Kühlung durch eine von Wasser durchströmte Kühlschlange *K* erfolgt. Durch das Rohr *B* erfolgt der Überlauf derart, daß die nach unten sinkende kühlere Säure durch den unteren Abfluß in das Rohr gelangt. Sollte dieser infolge Verschlämmung versagen, so tritt der obere in Tätigkeit.

Um nicht wegen Undichtigkeiten von Ventilen und Rückschlagventilen *R* der Pulsometer *J* oder Montejus so große Gefäße wie *C* rasch entleeren zu müssen, bringt man an diesen keine Ventile an, sondern läßt ihre Säure mittels Hebers *D*, der gegebenenfalls durch den Einfüllstöpsel *E* zu füllen ist, in das zylindrische Zwischengefäß *F* gelangen, welches mit dem Druckgefäß verbunden ist. Die Behälter sind vorteilhaft, wie S. 238 erwähnt, auf kleine Pfeiler zu stellen. Um bei vorkommenden Undichtigkeiten den Säureverlust auf ein Minimum einzuschränken, wird der Boden unter den Behältern mit Klinkern ausgelegt, derart, daß ein schwaches Gefälle gegen die Pulsometergrube *G* entsteht. Deren Boden wird, wie in Abb. 111 angedeutet, ebenfalls etwas abgeschrägt und mit einer kleinen Grube *H* versehen, welche ein restloses Ausschöpfen der Pulsometergrube gestattet.

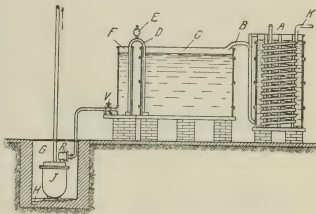


Abb. 111. Ablaufkasten für Gloversäure.

Für den Betrieb des Glovers wird durch Zufügung von Kammersäure von etwa 50° Bé. zur Gay-Lussac-Säure von 61–62° Bé. eine verdünntere Säure erzielt, deren Denitrierung im Glover umso vollkommener ist, je heißer und je höherprozentig an Schwefeldioxyd die Röstgase sind. Der Säurezufluß wird nach dem Denitrierungsgrad der Abflusssäure geregelt. Die Verdünnung des Säuregemisches darf nicht geringer als bis zu 54° Bé. (68,4% H_2SO_4) sein. Man rechnet gewöhnlich mit Eintrittstemperaturen der Röstgase in den Glover von 300° und darüber. Bei der in den letzten Jahren erfolgten Verarbeitung von mit niedriger Temperatur aus den HUNTINGTON-HEBERLEIN-Konvertern (Bd. II, 598, 605, 610) oder der SCHLIPPENBACH-schen Sintermaschine (Bd. II, 609) kommenden Gasen auf Schwefelsäure wärmt man diese entweder vor, oder man arbeitet mit kaltem Glover. Dafür sind 2 Methoden in Gebrauch. Entweder man berieselt Glover und Gay-Lussac mit einer 55–56% igen Säure, welche Stickoxyde in erheblicher Menge absorbiert und ohne weitere Verdünnung, allein durch die Reaktion mit der schwefligen Säure, wieder abgibt, oder man konzentriert die aus dem Glover mit 55° Bé. abfließende Säure in besonderen Apparaten wieder auf 60° Bé. und führt das Konzentrat dem Gay-Lussac zu. Die daraus resultierende 60grädige Nitrose wird dann im Glover mit schwacher Säure auf 55° Bé. gebracht, bei welcher Grädigkeit die gesamten Stickoxyde durch Schwefeldioxyd ausgetrieben werden. Im ersten Falle hat man den 2–3fachen Gay-Lussac-Raum wie bei Systemen mit heißem Glover anzuwenden, im zweiten Falle die Konzentrationskosten zu tragen (*Met. u. Erz* 1916, 400). Über eine Verstärkung der Gloverarbeit bei dünnen und wenig warmen Röstgasen durch Verstäubung der Nitrose mit diesen selbst vor Eintritt in den Glover s. *D. R. P.* 300061.

Die Menge Schwefelsäure, welche für den Betrieb des Glovers nötig ist, hängt von der für den Gay-Lussac benötigten Menge (s. S. 239) ab. Verwendet man dort die Tagesproduktion, so muß ein entsprechendes Quantum derselben gleichzeitig mit der verdünnenden Kammersäure den Glover passieren. Die aus dem

Glover abfließende Säure besitzt bei den erörterten günstigsten Eintrittstemperaturen der Gase eine Temperatur von $120-130^{\circ}$, welche bei intensivem Betrieb, also auch höheren Gaseintrittstemperaturen, bis auf 140° , sogar auch 150° steigen kann. Dabei weisen die aus dem Turm entweichenden Gase meist $50-80^{\circ}$, in selteneren Fällen 90° bis zuweilen auch 120° auf. Temperaturen über 90° sind für den Kammerprozeß nicht günstig, weshalb man sie gegebenenfalls durch Einschaltung eines Kühlers oder dadurch, daß man vor dem Eintritt in den Glover ihre Wärme zu Konzentrationszwecken benutzt, herabsetzt.

An Verunreinigungen enthält die Gloversäure Spuren von Eisen sowie Arsen, welche aus dem Flugstaub der Pyritöfen in sie gelangen, und, je nach der Widerstandsfähigkeit der Fütterung und der Füllkörper, wechselnde Mengen aus ihnen herausgelöster Sulfate. Je vollkommener die Vorreinigung der in den Glover gelangenden Gase ist, desto längere Zeit kann man diesen ohne Zugstörungen betreiben. Letztere können auch durch die infolge Zersetzung von Füllmaterial auftretenden Schlamm-, Aluminiumsulfat- und Kieselsäureinkrustationen erfolgen. Derartige Verschlämmungen des Turmes lassen sich während einer langen Zeitperiode dadurch beheben, daß man den Turm mit starken Strahlen verdünnter Schwefelsäure durchwäscht. Anwendung von Wasser ist wenig zu empfehlen, da dieses auf die vom Steinmaterial aufgesogene Schwefelsäure zu heftig einwirkt und dadurch die Ursache eines Zermürens des Füllmaterials werden kann. Gleichzeitig ist aus demselben Grunde die Temperatur der Waschflüssigkeit so zu wählen, daß sie mit der der Turmfüllung nicht zu sehr differiert. Bei Beginn von Stillständen vermeidet man ebenfalls, um keine schädlichen Temperaturverhältnisse für das Füllmaterial zu schaffen, eine Spülung. Während der Stillstände muß aus demselben Grunde eine Zirkulation von Luft im Turm verhütet werden. Beheben die Durchwaschungen

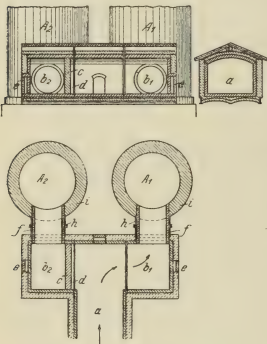


Abb. 112. Schaltung von Glovertürmen. A_1, A_2 Glovertürme; a Gaskanal; b_1, b_2 Verbindungskanal; c Dichtungsmauer; d Schieber; e Mannlöcher (auch als Putzlöcher dienend); f gußeiserner ausgemauerte Rohrstützen; h ausgemauerte Bleirohrstützen; i Ausmauerung des Glover.

die Zugminderung nicht mehr, so muß der Glover ausgeschaltet und umgepackt werden. Bei gutem Füllmaterial rechnet man heute damit, daß dies erst nach 6–10 Jahren erfolgen muß; bei fluorhaltigen Röstgasen (s. S. 213) ist die Umpackung in bedeutend kürzerer Zeit erforderlich.

Es ist deshalb für einen ungestörten Kammerbetrieb von Wichtigkeit, Vorkehrungen für die Ausschaltung des Glovers zu treffen. Am besten geschieht das in der Weise, daß man 2 Glover so mit dem Röstkanal verbindet, daß jeder ohne Betriebsstörung nur mittels Schieberregulierung ein- und ausgeschaltet werden kann (Abb. 112).

Soll von den beiden an den Gaskanal a angeschlossenen Glovertürmen A_2 außer Betrieb gesetzt werden, so schaltet man zunächst durch Aufziehen des den Verbindungskanal b_1 abtrennenden Schiebers den Glover A_1 ein und schließt mittels des Schiebers d die Verbindung zum andern Glover ab. Unter Benutzung des Mannlochs e wird zur völligen Abdichtung die Mauer c errichtet, so daß der Glover A_2 nach der gleich-

zeitig erfolgenden Umschaltung der Gasabführung völlig aus dem System ausgeschaltet ist und umgepackt werden kann.

Die Errichtung zweier übereinanderliegender Rostwölbungen nach *D. R. P.* 95722 zur Ermöglichung eines Umpackens des untersten Teiles der Türme hat aus Sicherheitsgründen und, weil die Vorteile, die sie bietet, zweifelhaft sind, keine Anwendung in der Praxis gefunden.

Bei einem Fluorgehalt des Röstgutes (Zinkblende s. S. 213; Gasmasse s. S. 213) geht das Fluor als Flußsäure bei einem einigermaßen heißen Glover nur zum kleinen Teil in die Gloversäure über, und da sie nur in flüssigem, weniger in gasförmigem Zustande dem Steinmaterial schadet, wird dieses, wenn man keine Kammersäure als schwache Säure zugibt, wenig angegriffen. Der größte Teil des Fluors gelangt nämlich in die Kammersäure und würde beim Aufgeben dieser auf den Glover immer wieder von neuem gasförmig als Flußsäure und Siliciumfluorid in die Kammer zurückgelangen. Dadurch fände eine derartige Anreicherung statt, daß sowohl eine rasche Zerstörung des Glovermaterials wie auch eine Korrosion der Kammer selbst die Folge wäre. Die genannten Fluorverbindungen machen das Blei stark spröde, so daß es beim Druck mit der Hand knistert, und bewirken, daß die Lebensdauer einer Kammer auf etwa 6 Jahre sinkt (Privatmitteilungen von H. PETERSEN, Steglitz).

Die für den Bleikammerbetrieb nötige Salpetersäure wird am vorteilhaftesten durch den Glover zugeführt. Sie wird bisweilen in der erforderlichen Menge den für Nitrose bestimmten Reservoirn zugeteilt und gemeinschaftlich mit dieser letzteren auf den Turm gefördert. Bei Verwendung erheblich verdünnter Salpetersäure, welche durch die bei der Mischung entstehende Reaktionswärme die Schwefelsäure schon denitrieren und dadurch eine Korrosion des Bleies der Reservoirn herbeiführen könnte, fördert man die Säure gesondert auf den Turm und läßt sie von dort in geeigneter Weise durch einen Wasserverschluß einlaufen. Die Vorräte an Salpetersäure auf dem Turm werden in großen Steinzeugkrügen, seltener, der Zerbrechlichkeit wegen, in gläsernen Säureballons gehalten, von welchen aus der Zufluß in den Turm durch einen Heber geregelt wird. Meistens finden jedoch eiserne Reservoirn, welche mit säurebeständigen, durch Wasserglas-Asbest-Kitt fugendicht zusammengekitteten Platten ausgelegt sind, Verwendung. Aus diesen Behältern gelangt die Säure in die Zuflußregler. Diese lassen die Säure in den erforderlichen Quantitäten bei stets gleichbleibendem Niveau abfließen. Sie sind im allgemeinen mit Flüssigkeitsstandrohr versehene, größere Tongefäße, welche nach dem Prinzip der MARIOTTESchen Flasche arbeiten und als solche oder als „Schluckflaschen“ bezeichnet werden. Statt dieser benutzt man in neuerer Zeit auch Druckfässer, die mit Standglas, Meßskala und einem Reduzierventil in der Druckluftleitung versehen sind. Mit Hilfe des letzteren läßt sich gleicher Druck und somit auch gleichmäßiges Ausfließen der Flüssigkeit erreichen; eine Einrichtung, welche die Salpetersäurezuteilung betriebssicherer als vom oberen Ende des Turmes aus beurteilen läßt (*Z. angew. Ch.* 1918, 3). Der gleiche Erfolg wird bei nicht zu geringen Salpetersäurequanten mittels kleiner Steinzeugdruckbirnen, die mit den automatischen Fernsteuerungen der *D. T. S.* (Bd. IX, 259, Pulsometer) ausgestattet sind, namentlich wenn sie mit Hubzählern arbeiten, erzielt. Auch mit solchen ausgestattete Steinzeugpulsometer leisten gute Dienste. Mittels der Fernsteuerung läßt sich, wenn man kleine Druckbirnen als Windkessel benutzt, ein dauernd gleichmäßiger ausfließender Flüssigkeitsstrahl erzielen.

An Versuchen, Salpeter an Stelle von Salpetersäure in den Glover einzuführen, hat es nicht gefehlt; jedoch führt die Verwendung von Salpeter, wie leicht vor-

auszusehen war, zu beständigen Störungen durch Natriumsulfatinkrustationen im Glover.

Direkt aus Kalksalpeter (Norgesalpeter) durch einen einfachen, bei verhältnismäßig niedriger Temperatur verlaufenden Erhitzungsprozeß Stickoxydgase in einer für rasche Schwefelsäurebildung besonders günstigen Gasform zu gewinnen, gelang THEDE (*D. R. P.* 312024). Die erforderlichen Wärmegrade lassen sich sowohl durch Ausnutzung

der Temperatur der Röstgase, wie durch Erhitzung des Materials in dem besonderen einfachen Ofen von R. FORSTER, Berlin erreichen (Abb. 113), bei welchem durch Einwirkung der gleichen Zugverhältnisse auf die Salpetergase, wie sie der Röstprozeß bedingt, eine gewisse selbsttätige Regulierung der letzteren er-

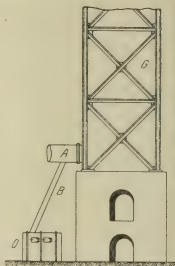
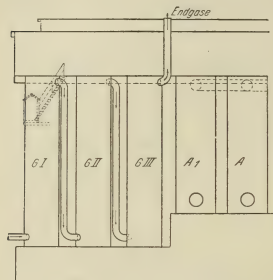


Abb. 113. Einführung von Stickoxyden nach THEDE. A Glover-eintrittsrohr; B Verbindungsrohr; D Ofen für Kalksalpeter; G Glover.

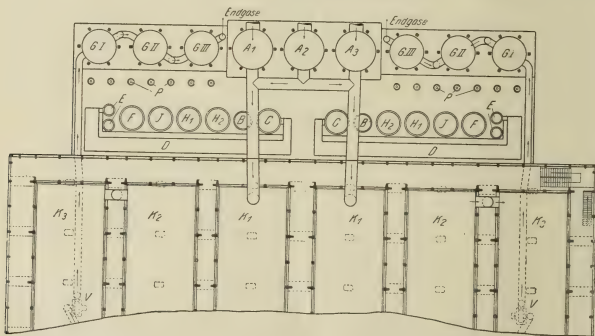


Abb. 114. Anordnung von Glover und Gay-Lussac nach H. PETERSEN für eine Doppelanlage von je 7000 cbm Kammerraum.

A₁–A₃ Glovertürme; B C Speisereservoir für die Glover; D Schlammrinne; E Säurekühler; F J Speisereservoir für die Gay-Lussacs; H₁ H₂ Reservoir für Halbnitrose; K₁–K₃ Bleikammern je eine Hälfte des Doppelsystems; V Ventilatoren; G₁–G₃ Gay-Lussacs; P Pulsometer.

zielt wird. Die Aufstellung des Ofens erfolgt derart, daß die Stickoxydgase sich den Röstgasen dicht vor ihrem Eintritt in den Glover zumischen. In einer bestehenden derartigen Anlage werden gegenüber den bisher ausgeübten Verfahren sowohl billigere Gesteungskosten der Stickstoffeinheit wie geringerer Salpeterverbrauch erzielt.

Über Denitrierung von Schwefelsäure, welche nitrose Bestandteile enthält, s. Bd. III, 689; ferner A. P. 1264512.

Die Aufstellung von Glover- und Gay-Lussac-Türmen erfolgt in einer Schwefelsäureanlage so, daß sie nebeneinander stehen und ihre Decken in einer Horizontalen liegen. Dadurch kann ihr Zusammenarbeiten sowohl in bezug auf die abfließende wie die zufließende Säure gut überwacht werden. Typisch für eine diesbezügliche Einrichtung einer großen Anlage ist die Anordnung in Abb. 114.

Besondere Kammerkonstruktionen und -systeme.

An Veränderungen der Dimensionen der Kammern hat es zu keinen Zeiten ihrer Entwicklungsperioden gefehlt, und es sind in der Literatur über Mißerfolge sowohl mit niedrigen Kammern bis hinab zu 1 m Höhe, wie mit solchen für Breiten von 18 m, Berichte vorhanden. Dagegen erzielte die Vergrößerung der lichten Höhe der Kammern günstige Erfolge in bezug auf die Vermehrung der Produktion. Zur Erreichung einer günstigen Höhe schrägt die CHEMISCHE FABRIK RHENANIA die oberen Ecken der Längswände ab, so daß die Schrägung mit derjenigen des Daches parallel läuft, wobei sie weiter sowohl eine Verringerung des Bleiverbrauchs wie eine Vermeidung scharfer Ecken und toter Winkel erreicht.

In Verfolg der Fabrikationsvorteile, welche die Erkenntnis der ABRAHAMSCHE Theorie versprach (S. 208), bauten HARTMANN & BENKER zur rationellen Gasbewegung im Sinne derselben schmale, 5,5–6 m hohe Kammern, welche sie später zur Verbesserung der Kühlwirkung mit in der Längsmittle der Decke angebrachten Wassereinstäubungsdüsen versehen. Durch die Laschenanordnung (S. 224) sowie durch mit Luftdurchströmungsöffnungen versehene Lattenböden der Umföhrungsgänge um die Kammern sorgten sie für Kühlung der Kammerwände. Diese konstruktiven Vorteile wirkten zusammen und zeitigten die ersten Erfolge der Intensivsysteme (*Z. angew. Ch.* 1903, 861).

Die Erhöhung der Kammern führte wegen der damit verbundenen konstruktiven Schwierigkeiten der Herstellung entsprechender Holzgerüste zu der Eisenkonstruktion der Kammergerüste von HARTMANN (*D. R. P.* 271 926), bei welchen neben der Durchführung des RHENANIA-Prinzips (s. o.) der Gedanke verwirklicht wurde, das Kammergewicht nicht am Dache aufzuhängen, sondern auf die Wände des Kammergebäudes zu übertragen (Abb. 115).

Die Röstgase treten bei A in den Glover G, aus welchem sie durch die Rohre H₁ der ersten Kammer K_I, oben eintretend, zugeführt werden. Sie verlassen diese durch das unten angebrachte Rohr H₂ und durchströmen bei gleicher Anordnung der Ein- und Austritte die Kammern K_{II} bis K_{IV}. Kammer I ist 32 m lang, 15 m hoch, 5 m breit. Bei gleicher Höhe und Breite ist Kammer II 32 m, III 19 m, IV 10,5 m lang. Höhe der Kammern über Hüttenflur 4 m. Mittels eines durch den Boden am Ende der vierten Kammer über den Säurestand geföhrten Rohres gelangen die vom Ventilator V bewegten Gase nacheinander durch die 3 Gay-Lussacs M₁, M₂, M₃ und von dort zum Kamin. Vor den Gay-Lussacs stehen die Säurebehälter J₁, J₂, J₃ und die Pulsometer P₁, P₂, P₃. Vor dem Glover befindet sich der Kühler N, von welchem aus die geköhlte Säure in die Behälter O fließt. Von dort aus wird sie durch die Pulsometer P₂, P₆ weitergeföhrd. Die Kammern tauchen mit ihren unteren Rändern in Schiffe, welche auf I-Trägern gelagert sind.

Das System für 6600 cbm Kammerraum würde bei einer Beanspruchung von 5,5 kg Schwefelsäure von 50° B ϵ pro cbm 36 t Kammersäure pro Tag liefern. Die Errichtung einer derartigen Anlage stellte sich vor dem Krieg auf etwa 360 000 M., während eine Anlage gleicher Größe in Holzkonstruktion sich um etwa 40 000 M. billiger stellt.

MORITZ hat die RHENANIA-Konstruktion zur halbkreisförmigen Rundung der Kammerdecke in seinen in Eisenkonstruktion ausgeföhrten Kammern (Abb. 116) umgeförm (D. R. P. 235 800 und 50226). Er erstrebt damit im Verein mit der hohen Form der Kammer von 12–20 m eine intensive, im Sinne der ABRAHAMSCHE Theorie (S. 208) erfolgende Durchmischung der Gase, die begünstigt wird durch bestmögliche Ausstrahlung der Deckenwärme an die umgebende frische Luft, welche in der Pfeilrichtung durch am Kammergebäude angebrachte besondere Gitterwände beständig

um die Kammer strömt. Deren Wärmeausstrahlung an den Wänden wird durch die Laschenaufhängung (s. S. 224), welche gleichsam wie eine Rippenrohrkühlung wirkt, begünstigt. Fundamentierung des Systems (S. 223), Kammerschiff (S. 225), Glover und Gay-Lussac sind nach denselben Prinzipien wie die Kammer konstruiert. Das MORITZ-System wird mit künstlichem Zug betrieben, u. zw. wird der Ventilator gewöhnlich an das Ende der Kammern gestellt. In Deutschland werden MORITZ-Systeme von SIEGFRIED BARTH, Düsseldorf, Oberkassel, gebaut. Früher errichtete er diese für normalen Betrieb mit einer Kammerhöhe von 13 m bei 8 m Breite und einer Leistung von 7 kg Schwefelsäure von 50–53° Bé. pro cbm bei einem Salpetersäureverbrauch von 0,6 kg von 36° Bé. pro 100 kg Kammersäure. In neuerer Zeit baut er Systeme mit einer Kammerhöhe von 20 m bei einer Breite von 5 m und einem Gesamtkammervolumen von 4000 cbm, welche bei normalem Betrieb und obiger Leistung nur 0,55 kg Salpetersäure von 36° Bé. auf 100 kg Kammersäure verbrauchen (s. auch Intensivbetrieb).

Über die Hochkammern von FALDING mit 21 m Höhe s. S. 256.

Der Gedanke, den Reaktionsverlauf durch gekrümmte Form der Kammerwände günstig zu beeinflussen, wurde mit der ringförmigen Kammer (E. P. 5058 [1890]) zu verwirklichen gesucht.

In eigenartiger Form führte ihn TH. MEYER in seinen Tangentialkammern (D. R. P. 101 376, 186 164, 226 792) technisch durch (s. auch TH. MEYER, Das Tangentialkammersystem, 2. Aufl., Halle a. S. 1907). Er baute zylindrische Kammern mit kreisförmigem Grundriß. In diese tritt das Röstgas tangential im oberen Teil ein und, vom Zentrum nach unten strömend, aus. Durch diese Führung der Gase bezweckt MEYER, daß diese mit anfangs beschleunigter, später sich verlangsamerender Geschwindigkeit einen längeren lebhaft spiralförmigen Weg in der Kammer zurücklegen, wodurch er eine innigere Durchmischung und infolgedessen stärkere Reaktion als in den sonst üblichen Kammern zu erzielen hofft. Dabei soll durch die innige Berührung der an die Bleiwände gedrängten Gase eine Abkühlung durch Wärmeübertragung an die umgebende Außenluft stattfinden.

Die Kammern werden meist mit einem Durchmesser von 10 m und einer Höhe von 8–12 m gebaut und zu mehreren hintereinander geschaltet. Zur Unterstützung der Kühlwirkung der Kammerwände bringt MEYER in der ersten wärmsten Kammer 43 aus Bleiröhren nach Art der vertikalen, unten geschlossenen Rückflußkühler konstruierte Bleikühler an, welche er mittels Wasserverschlüsse von der Decke aus nahe der Peripherie der Kammer einhängt, so daß sie in $\frac{1}{3}$ der Kammerhöhe hineinragen. Die Kühlfläche dieses Wasserkühlsystems beträgt 7% von derjenigen, welche Seiten- und Deckenwände ausüben; es erfordert 8 bis 9 cbm Wasser pro Tag. Durch Einschaltung LUNGEScher Plattentürme (s. S. 252) läßt sich die Wirkung der Tangentialkammern noch steigern.

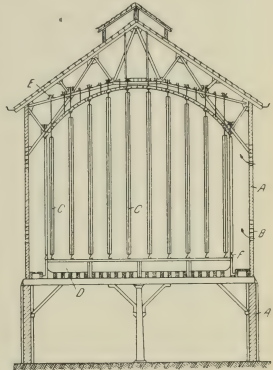


Abb. 116. MORITZ-Kammer.

- A Gebäudemauer;
- B Zirkulationsöffnung;
- C Laschen;
- D Schiff;
- E Querträger für Aufhängung.

In Deutschland und in außereuropäischen Ländern wurden nach diesem System etwa 40 Anlagen erbaut. Die Ausbeuten, welche sich damit erzielen lassen, betragen auf 100 Tl. verbrannten Pyritschwefel 92,5–95,2 % H_2SO_4 der Theorie bei einer Leistung des Kammerraums von 3,66–3,87 kg H_2SO_4 pro cbm und einem Salpeterverbrauch von 1,33–1,44 kg Salpetersäure von 36° Bé. auf 100 kg H_2SO_4 . Es sind dies Zahlen, wie sie auch in gut geführten rechteckigen Kammern erreicht werden können. Deshalb gewähren die MEYERSchen Kammern nach Ansicht von LUNGE und von FALDING keine bedeutenden Vorteile gegenüber den üblichen (Z. angew. Ch. 1902, 151). LUNGE bezweifelt sogar, daß für gleiche Bleigewichte die Tangentialkammern vor den oblongen Kammern irgendwelche Vorteile voraushaben. Zu ähnlichen Schlüssen gelangt FALDING (J. Engin. Chem. 1913, 223). Tatsächlich werden heute MEYERSche Tangentialkammern kaum mehr gebaut. Über zylindrische, mit Kühlmantel versehene Kammern s. A. P. 1229 316. Zylindrische turmförmige Kammern s. auch MILLS-PACKARD-Kammer, S. 258.

Andere Kammern von zylindrischer oder ähnlicher Gestalt, über deren technische Anwendung nichts bekannt ist, s. D. R. P. 162 218, 189 834, 228 696, 237 561, 246 240, 238 739. Das D. R. P. 277 640 schlägt oblonge Kammern mit längselliptischem Querschnitt vor und führt die Gase dicht über dem Schiff tangential ein, um die Bodensäure möglichst zu denitrieren.

LUNGESche Reaktionstürme. Tatsächliche Erfolge in dem Bestreben, die Säureproduktion eines gegebenen Raumes zu vergrößern, erzielte G. LUNGE durch seine zwischen den Kammern aufgestellten Plattentürme (D. R. P. 351 26, 406 25, 503 36), welche als LUNGE-ROHRMANNSche Plattentürme speziell von NIEDENFÜHR (Z. angew. Ch. 1896, 31; 1897, 483) in der Schwefelsäureindustrie verbreitet wurden. Diese sind aus Bleiblech konstruierte, meist einige Meter hohe Türme von $2,4 \times 3$ m Querschnitt, in welche, in Entfernungen von je 10 cm voneinander, Lagen von je 6 Stück LUNGEScher Platten (Bd. V, 594, Abb. 271) von der Größe 60×60 cm eingelegt sind. Für die Wirkungsweise der Türme kommen folgende theoretische Erwägungen LUNGES in Betracht. Auf dem langen Wege, den die Gase in den normalen Bleikammern durchstreichen, können nach der ersten Reaktionsphase (S. 209, Abb. 84) infolge der Tropfen- und Nebelform der Reaktionsprodukte (Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure), die Gase nur noch sehr träge miteinander reagieren. Stoßen dagegen viele kleine Teilströme unter beständigem Richtungswechsel an aufeinander folgende Prallwiderstände, wie sie die Platten darstellen, so werden durch den erlittenen Geschwindigkeitsverlust sowie durch Oberflächenanziehung die sonst unter Bedingungen, wie sie in der Kammer herrschen, stundenlang unverändert bleibenden Nebelteilchen auf diesen Oberflächen zu größeren Flüssigkeitsteilchen oder dünnen Schichten vereinigt, und es findet eine rasche Spaltung der Nitrosylschwefelsäure statt. Bei dem im Verhältnis zur Kammer, wo die Reaktionswärme mittels der Kammerwände abgeleitet wird, sehr kleinen Reaktionsraum im Plattenturm muß eine Kühlung erfolgen. Diese wird erzielt durch in den Turm eingeführtes Wasser oder verdünnte Schwefelsäure von 33° Bé. (39 %), die in Mengen, wie sie zur Erzielung der günstigsten Temperatur nötig sind, regenförmig verteilt werden. Die Speisung mit verdünnter Schwefelsäure läßt sich so regulieren, daß die Temperatur 70–80° nicht übersteigt und eine Säure, die stark genug für die Kammern ist (50–53° Bé., 62,5–67 % H_2SO_4), resultiert. Man kann diese in die Kammer laufen lassen oder im Gay-Lussac verwenden. Die vermehrte Produktionsfähigkeit eines Systems mit Plattentürmen bedingt eine Vermehrung des Zuges, welche meist nur durch Ventilatorbetrieb erreicht werden kann. Entsprechend seiner Theorie stellt LUNGE den Plattenturm so auf, daß er die hintere Hälfte einer 20–30 m langen Kammer ersetzen kann, indem er hinter dem Glover nur eine

10–15 *m* lange Kammer und dann einen Plattenturm folgen läßt. An diese schließt er eine zweite Kammer von 10 *m* Länge an, hinter welcher ein Plattenturm, der eine letzte (Trocken-) Kammer ersetzt, und ein Plattenturm, der die Funktionen eines Gay-Lussac ausübt, sowie ein Gay-Lussac selbst folgen. Nach ähnlichen Prinzipien sind Systeme mit Plattentürmen von NIEDENFÜHR gebaut worden. Verbreitung fanden die Plattentürme vornehmlich, um die Leistungsfähigkeit bestehender Systeme zu steigern. LUNGE schlug vor, sie für diesen Zweck nicht direkt hinter die erste, sondern zwischen die beiden hinteren Kammern zu stellen. Tatsächlich erweisen sie sich jedoch auch hinter der ersten Kammer als von günstiger Wirkung.

Trotzdem diese vielseitig anerkannt wurde, ist die Benutzung der LUNGE-schen Plattentürme immer mehr im Abnehmen begriffen. Nach *J. Ch. I. 1899*, 459 sind in Amerika die Plattentürme wegen der hohen Herstellungskosten nicht viel in Gebrauch gekommen. Statt ihrer benutzt PRATT mit Quarzbrocken und CHILCHRIST mit Füllkörpern beschickte kleine Türme, ebenfalls unter Verwendung von Ventilatorzug. Über Vorschläge für ein System von Plattentürmen an Stelle von Bleikammern s. LUNGE's Handbuch, S. 1706.

Intensivbetrieb. Schon die Wirkungsweise der Plattentürme steigert die Produktion in bezug auf das *cbm* Kammerraum so günstig, daß LUNGE von einem Intensivbetrieb mit Plattentürmen spricht. Die mit gleichen Zielen vorgenommenen Formänderungen der Bleikammern führten zu der zuerst von BENKER (*Z. angew. Ch. 1903*, 861) voll gewürdigten Erkenntnis, daß eine relative Verkleinerung der Bleikammern, also eine wesentliche Steigerung der Produktion eines *cbm* Kammerraum, sich nur vorteilhaft mit den hohen Kammern bei gleichzeitig gesteigerter Zufuhr von Stickoxyden erzielen läßt, die durch entsprechende Verbesserung und Vergrößerung der Wirkung des Gay-Lussacs und des Glovers wiederzugewinnen sind. Bei Untersuchung der Wirkung der Stickoxyde stellte sich heraus, daß diese gemäß der These von PETERSEN (s. S. 234) bei einem gegebenen System in einem ganz bestimmten Verhältnis zu einer gegebenen Produktion steht. Beträgt demgemäß in einem normalen Kammer-System die Produktion 5 *kg* Schwefelsäure von 50° *Bé.* auf 1 *cbm* Kammerraum, in welchem die Menge der zirkulierenden Stickoxyde, berechnet als Salpetersäure von 36° *Bé.*, 3% der erzeugten Schwefelsäure (50° *Bé.*) erreicht, so müssen diese 33mal auf die schweflige Säure einwirken und demzufolge sich ebensooft zu diesem Zweck regeneriert haben. Besitzt dagegen ein ähnlich gebautes System, das ganz auf eine Produktion von 7 *kg* Säure von 50° *Bé.* pro *cbm* eingestellt ist, eine zirkulierende Menge von 4% Stickoxyd, ebenfalls als Salpetersäure von 36° *Bé.* berechnet, so ergibt sich, daß die Stickoxyde 25mal auf die schweflige Säure einwirken und sich ebensooft regenerieren. Es ist nicht möglich, diese Menge Stickoxyd zu erhöhen. Der Überschuß würde in der Gay-Lussac-Apparatur, selbst wenn man sie ganz unverhältnismäßig groß gestalten würde, nicht aufgenommen werden, sondern in unabsorbierter Form entweichen. Wollte man in dem ersten System von 5 *kg* Produktion eine solche von 7 *kg* durchsetzen, so müßte man zunächst, um das erhöhte Gasquantum durch die Apparatur zu fördern, die Geschwindigkeit im gleichen Verhältnis, also von 5:7, erhöhen und würde deshalb nicht 33, sondern 25 Regenerationen erhalten. Zur quantitativen Umsetzung der schwefligen Säure fehlte dann noch 8malige Einwirkung. Eine völlige Umsetzung läßt sich nur erreichen, wenn man die Zahl der fehlenden Regenerationen durch die größere Menge Nitrose ausgleicht.

Die weitere Folge wäre die notwendige Änderung von Gay-Lussac- und Glover-turm und die Einfügung weiterer Apparate (Kammerregulatoren, s. S. 239), um einem

Verlust von Stickoxyden vorzubeugen. Aus diesen Verhältnissen ergeben sich die wichtigsten Gesichtspunkte für die als Intensivbetrieb bezeichnete Steigerung der Leistung eines Kammersystems durch vermehrte Zirkulation der Stickoxyde.

Die Menge der verbrauchten Salpetersäure steigt progressiv mit der pro *cbm* Kammerraum produzierten Schwefelsäuremenge, entsprechend der vermehrten Menge der umlaufenden Stickoxyde. Für ihre mit meistens 16 *m* hohen Kammern sorgfältig betriebenen Kammersysteme, bei denen eine nach besonderer Methode geregelte Salpetersäurezufuhr stattfindet, stellen LÜTTJENS und LUDEWIG aus tatsächlich erhaltenen Betriebsergebnissen eine völlig gleichmäßig verlaufende Kurve auf (Abb. 117),

indem sie auf die Abszisse die produzierte Schwefelsäure und auf die Ordinate die verbrauchte Salpetersäuremenge auftragen. Die Kurve ist so genau, daß sie daraus für die Leistungen jeweils die Salpetersäureverbrauchsmengen bis auf Zehntelprozente garantieren können.

Um beim Intensivbetrieb eine der gesteigerten Wärmeentwicklung entsprechende Kühlwirkung zu erreichen, muß die Kammer nach den von BENKER aufgestellten Grundsätzen (s. S. 253) eine schmale hohe Form aufweisen und die Wasserzuführung mittels Wasserstaubs von der Längsmittellinie der Decke aus erfolgen. Der in bezug auf das *cbm* Kammerinhalt erhöhten Reaktionswirkung muß eine schnellere und dabei völlig gleichmäßige Bewegung der Röstgase und der Kammerngase entsprechen, welche nur mittels Ventilatoren zu erreichen ist (s. S. 231). Die Bewältigung der großen Menge zirkulierender Stickoxyde mittels des Gay-Lussac-Turmes ist nur möglich, wenn vor ihn der Kammerregulator (s. S. 239) geschaltet und der Glover entsprechend gut durchkonstruiert ist.

Die Gegner des Intensivbetriebs (*Z. angew. Ch.* 1911, 387, 1564, 1811) machen ihm eine stärkere

Beanspruchung der Bleiwände und damit eine kürzere Lebensdauer der Bleikammern zum Vorwurf. Wieviel, selbst wenn man diese Annahme in einem die Wirklichkeit übertreffenden Maße als berechtigt annimmt, trotzdem die Wirtschaftlichkeit des Intensivbetriebs überwiegt, zeigt PETERSEN an einer einfachen überschlägigen Berechnung (*Met. u. Erz* 1916, 402). Beim Vergleich eines normalen Systems mit $2\frac{1}{2}$ —3 mit einem Intensivsystem mit 8 *kg* von 50° *Bé.* Produktion auf 1 *cbm* Kammerraum sei angenommen, daß das Blei des ersteren, gut gerechnet, 30 Jahre aushält und das des zweiten, schlecht gerechnet, 10 Jahre, der Angriff des Bleies vom Intensivsystem also 3mal so stark wie derjenige des normalen wäre. Dem steht gegenüber, daß dieses letztere 3mal soviel Blei und die 3fache Baugrundfläche erfordert, somit ein vollkommener Ausgleich in bezug auf den Angriff des Bleies vorhanden ist. Dabei sind die Anlagekosten des normal arbeitenden Systems bei gleicher Bauart 3mal so groß und infolgedessen auch die am Kammer- und Gebäudegerüst vorzunehmenden Reparaturen. Man muß für diese erhöhte Kapitalanlage noch eine 3fache, also eine 30jährige Amortisation ins Auge fassen, was ein konkurrenzfähiges Verfolgen wichtiger Neuerungen erschwert.

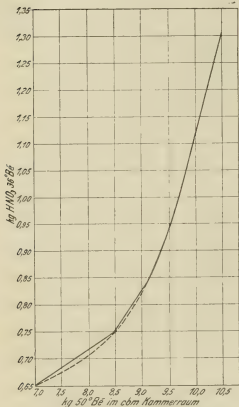


Abb. 117. Salpetersäureverbrauchs-kurve von LÜTTJENS & LUDEWIG, Hannover.

Wie ein für normalen Kammerbetrieb eingerichtetes System für kurze Zeit, um einem vorübergehenden außerordentlich großen Schwefelsäurebedürfnis zu genügen, als Intensivsystem mit einer Produktion von 12,5 kg 50° Bé. Säure und einem Salpetersäureverbrauch von 1 % 36° Bé. betrieben werden kann, zeigt THEDE (*Z. angew. Ch.* 1918, 2, 7).

Eine nach den BENKERSCHEN Prinzipien gebaute Anlage der METALLBANK für Intensivbetrieb ist in Abb. 118 wiedergegeben.

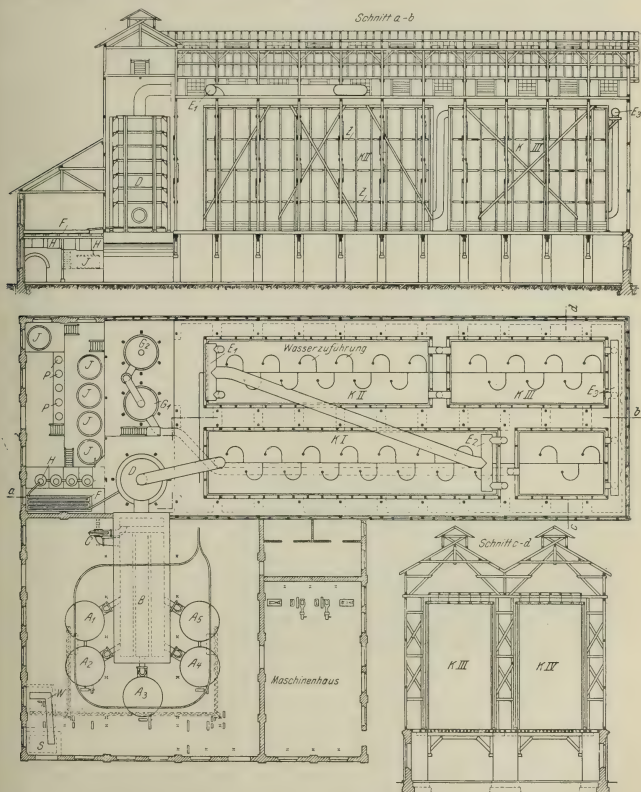


Abb. 118. Bleikammer in Holzkonstruktion für Intensivbetrieb der METALLBANK UND METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT, Frankfurt a. M. A_1 – A_5 mechanische Rostöfen; B Staubkammer; C Ventilator; D Gloverturm; E_1 , E_2 , E_3 Verbindungsrohre; F Kühler für Groversäure; G_1 , G_2 Gay-Lussac-Türme; H Dosenkühler für Groversäure; J Speisegefäße für die Türme; K_1 – K_4 Bleikammern; P Pulsometer; W Becherwerk für Abbrandtransport; S Abbrandsilo; Z Laschen.

Besonders gut geeignet für Intensivbetrieb sind die hohen Kammern in Eisenkonstruktion der METALLBANK (Abb. 115), von PETERSEN, von LÜTTJENS und LUDEWIG und die MORITZ-Kammer von S. BARTH. Die S. 251 beschriebene, 13 m hohe Form dieser letzteren vermag bei Intensivbetrieb 12 kg Kammersäure bei einem Salpetersäureverbrauch von 0,75 kg 36° Bé. pro 100 kg Kammersäure, und die neuere, 20 m hohe Form 14 kg 50° Bé. Säure zu leisten.

Speziell für Intensivbetrieb wurden die FALDING-Kammern konstruiert. Sie besitzen die größten bisher angewandten Höhen bei quadratischem Querschnitt, dessen Verhältnis zur Höhe wie 2:3 gestaltet wird (D. R. P. 241599). Der Gas-eintritt erfolgt von oben und der Austritt unten. Die übliche Dimension des Querschnitts ist 15 m, woraus sich eine Höhe von 21 m ergibt. FALDINGS Theorie nimmt dabei an, daß einerseits beim Eintritt der Gase in die Kammer eine lebhafte exothermische Reaktion erfolgt und andererseits durch die Umsetzung von Schwefeldioxyd mit Wasserdampf eine beträchtliche Volumkontraktion eines Teiles der Gase stattfindet. Diese Vorgänge, welche bei der Höhe der Kammer ununterbrochen von oben nach unten erfolgen, bewirken einen kräftigen Auftrieb der noch reaktionsfähigen Gase. Dadurch sind sie gezwungen, sich auf den ganzen Querschnitt der turmartigen Kammer zu verteilen. Das infolge immer geringerer Reaktionsfähigkeit kühler werdende Gas wird sich langsam in vertikalen Schichten, von denen jede einzelne einen geringeren Gehalt an Schwefeldioxyd hat, gegen den Boden der Kammer senken. Ursprünglich baute FALDING sein System nur mit einer einzigen Kammer. Die Gase traten heiß aus und mußten einen durch darüberlaufendes Wasser gekühlten Turm passieren, ehe sie in den Gay-Lussac gelangten, der meist auch gekühlt wurde. Praktisch hat sich jedoch ergeben, daß es vorteilhafter ist, mehrere Kammern hintereinanderschalten. FALDINGS Systeme sind in großer Anzahl in der TENNESSEE COPPER CO., Coppenhill und der DUKTON SULPHUR COPPER & IRON CO., welche Pyrrhotit mit wenig Pyrit in Schachtöfen mit Gebläseluft

verschmelzen, in Gebrauch. Dadurch werden Röstgase von 8–9 % SO_2 , 6–7 % CO_2 - und 0,1–1,0 % CO -Gehalt erhalten. Es sind dort immer mehrere Kammern hintereinander geschaltet, und es wird direkt eine Säure von 60° Bé. gewonnen. Die normale Leistung ist dort 11 kg Schwefelsäure von 50° Bé. pro cbm Kammerraum, bei einem Salpetersäureverbrauch von 0,8 kg von 36° Bé. für 100 kg Säure von 50° Bé.

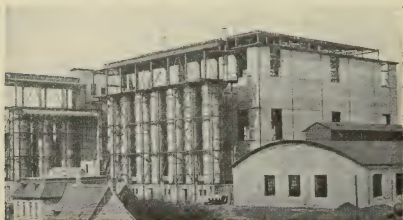
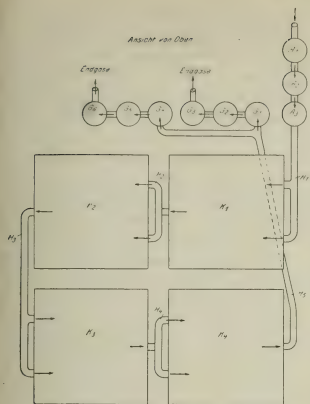


Abb. 119. Außenansicht der FALDING-Anlage von H. PETERSEN, Steglitz, der MANSFELDER KUPFERSCHIEFER BAUENDEN GEWERKSCHAFT, Hettstedt.

In Europa befindet sich eine von H. PETERSEN, Steglitz, für die KUPFERSCHIEFER BAUENDE GESELLSCHAFT, Mansfeld, gebaute FALDING-Anlage (Z. angew. Ch. 1912, 762), deren Kammern eine Grundfläche von 15×15 m bei einer Höhe von 20 m besitzen. Es werden damit bei 3 hintereinandergeschalteten Kammern sehr dünne Schwefligsäureröstgase mit einem Gehalt von rund 1,7 % SO_2 unter Erzielung eines Ausbringens von 98 % H_2SO_4 der Theorie umgesetzt (Abb. 119). Abb. 120 zeigt die Anlage im Aufriß und im Querschnitt. Gut ersichtlich sind die Rohrverbindungen.



Die Anlage arbeitet mit den 3 links (auf Abb. 119) bemerkbaren Glovertürmen und 6 parallelgeschalteten Gay-Lussacs. Die Gase treten in die Kammern von oben durch ein 2teiliges Rohr ein und unten aus.

An Bleiblechstärke kommt zur Verwendung für die Kammer im unteren Teil 4 mm, im oberen 3 mm, für das Schiff 5 mm, für die Rohrverbindung der Kammern untereinander (800 mm lichter Durchmesser) 4 mm, Rohrverbindung zum Glover 5 mm, für die Gay-Lussacs unten 5 mm, oben 4 mm, für den Glover 8 mm bzw. dessen Boden 12 mm.

Durchschnittsbetriebszahlen aus den Ergebnissen mehrerer Monate: Eintrittsgase 1,7% SO_2 , Salpetersäureverbrauch 1,5 kg (36° Bé.) pro 100 kg Kammersäure 50° Bé. Glover: Gaseintrittstemperatur 200°, Gloverablauf 66° Bé.

Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen eignet sich das FALDING-System besonders für die rationelle Verarbeitung von in großer Menge anfallenden stark verdünnten Röstgasen.

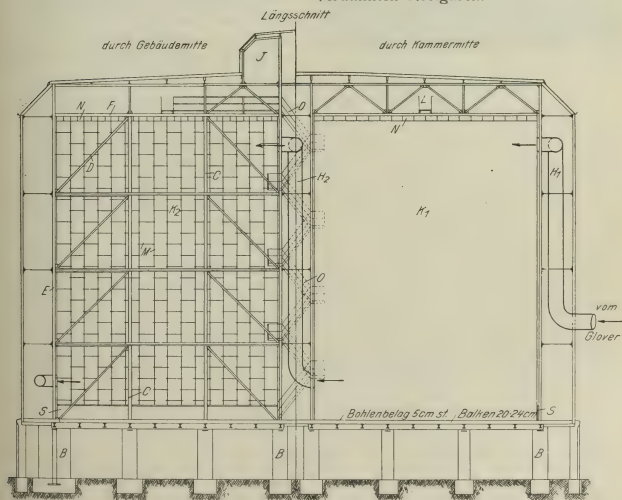


Abb. 120. FALDING-Anlage in Mansfeld von H. PETERSEN, Steglitz.

A_1 – A_3 Glovertürme; B Fundamentpfeiler; C – F Teile der Trägerkonstruktion zum Aufhängen der Kammer und Abfangung des Dachgewichts; G_1 – G_6 Gay-Lussac-Türme; H_1 – H_6 Rohrverbindungen; J Dachreiter; K_1 – K_4 FALDING-Kammern; L Laufbrücke; M Rohrsystem für die Laschenbefestigung; N Deckenaufhängung; O Treppe; S Kammerschiff.

MILLS-PACKARD-System. Ein reines Intensivsystem, bei welchem durch Wasserkühlung der Außenwände die Korrosion der Bleikammern trotz der vermehrten Einführung nitroser Gase auf ein Maß beschränkt wird, das geringer als bei Kammern mit normalem Betrieb zu sein scheint, wurde während des Krieges in England von MILLS und PACKARD (*E. P.* 12067 [1913], *A. P.* 1112546, *D. R. P.* 321 407) in 15 Anlagen errichtet und betrieben (s. auch *Ch. Ztrbl.* 1919, II, 336; *Ch. Ztg.* 1918, 371; 1919, 378).

In Deutschland baut in jüngster Zeit die ERZRÖSTGESELLSCHAFT, Köln, Anlagen nach diesem System (Abb. 121).

Die Kammern haben eine abgestumpfte kegelähnliche Turmform und je 204, in neuester Zeit auch 306 *cbm* Inhalt. Sie werden nach den für Türme (Bd. IX,



Abb. 121. MILLS-PACKARD-Kammer der ERZRÖSTGESELLSCHAFT, Köln.

s. auch Reaktionstürme S. 252, Glover-turm S. 240, Gay-Lussac-Turm S. 235) geltenden Prinzipien aus Bleiblech unter Anwendung eines Gerüsts in Eisenkonstruktion oder Eisen- und Holzkonstruktion errichtet. Um den Bleimantel sind in gleichmäßigen Vertikalabständen (s. Abb. 121) eine Anzahl Wasserrinnen derart angebracht, daß sie gestatten, die ganze Außenfläche des Turmes sowohl auf einmal, wie in den einzelnen voneinander unabhängigen, durch die Rinnen geschaffenen Abteilungen gleichmäßig mit Wasser zu berieseln. Dadurch wird erreicht, daß auch bei der

intensivsten Reaktionswirkung in der ersten Kammer die Temperatur des Bleies nur 18–30° beträgt und seine Abnutzung ganz gering ist. Dieser Erfolg wird auch dadurch bestätigt, daß sich nach 4jährigem Betrieb einer derartigen Kammer kein Bleisulfatschlamm auf ihrem Boden angesammelt hatte. Für jede Kammer werden einschließlich der Laschen 12 *t* Bleiblech benötigt. Je 3 oder 6 Kammern sind zu einem in England immer im Freien aufgestellten System vereinigt. Die Röstgase treten nahe den Böden ein und an den Kammerdecken aus. Die Einstäubung des Wassers geschieht von der Decke aus. Dampf wird beim Betrieb nicht verwendet. Tropfsäure und Kammersäure werden auf 57° *Bé.* (73 % H_2SO_4) gehalten. Die Kammern produzieren 16–21,2 *kg* Schwefelsäure 60° *Bé.* (78 % H_2SO_4) pro *cbm* bei einem Salpetersäureverbrauch von 1 % 36° *Bé.* (100 % HNO_3) auf 100 *kg* 60° *Bé.* Schwefelsäure und einem Kühlwasseraufwand, welcher durch Rückkühlanlagen wiedergewonnen wird, von 1360 *l* pro Kammer und Betriebsstunde. Dabei enthalten die Abgase nur 0,27–0,5 *g* Säuren, berechnet als SO_3 in *cbm*.

Durchschnittsbetriebsresultate

Röstgut	Produktion in <i>kg</i> 60° <i>Bé.</i> pro <i>cbm</i>	<i>kg HNO₃</i> Verbrauch auf 100 <i>kg</i> 60° <i>Bé.</i> Säure	Temperatur		Tropfsäure ° <i>Bé.</i>		Abgase <i>g SO₃</i> in <i>cbm</i>
			I. Kammer	II. Kammer	I. Kammer	II. Kammer	
Gasmasse . . .	19	1	79°	47°	55,8	54	0,27
Blende . . .	15,36	0,65	79°	54°	57	56,6	0,5
Pyrit	21,22	1	70°	54°	57,5	57	0,5

Turmsysteme. Die Bestrebungen zur Verkleinerung des Reaktionsraums der Bleikammern führten in letzter Konsequenz zu ihrer völligen Ausschaltung unter

Benutzung von ähnlich wie der Gloverturn wirkenden Reaktionstürmen und dem Gay-Lussac entsprechenden Absorptionstürmen. Unvollkommene Anfänge dieser tiefgreifenden Umänderung sind die mit Quarzbrocken gefüllten 6 Türme *BARBIFERS* (*Ch. Ind.* 1895, 153; *M. Sc.* 1900, 367) und das Verfahren von STAUB (*D. R. P.* 88784; *Z. angew. Ch.* 1911, 2303). Grundlegende Untersuchungen über die beim Turmsystem zu erfüllenden Bedingungen wurden bereits 1905 von H. PETERSEN ausgeführt (*Ch. Ztg.* 1911, 493). Erfolgreich setzte sich das Turmsystem von OPL durch (*D. R. P.* 217 036; *Z. angew. Ch.* 1909, 1961; 1911, 391, 2303; *Öst. Ch. Ztg.* 1913, 335; *Ch. Ind.* 1914, 523). Das Verfahren benutzt die katalysierende Wirkung der in *konz.* Schwefelsäure gelösten Nitrosylschwefelsäure, der zufolge eingeleitetes Schwefeldioxyd (aus Röstgasen) völlig zu Schwefelsäure oxydiert wird. Erfolgt dieser Vorgang in einer Absorptionsbatterie, in welcher das erste der Absorptionsgefäße mit nitroser Schwefelsäure und die übrigen mit *konz.* Schwefelsäure gefüllt sind, so findet in dem Maße, wie in dem ersten der Apparate eine Denitrifikation eintritt, eine Bildung von Nitrosylschwefelsäure in den folgenden statt. Indem man die denitrierte Säure immer wieder zur Absorption der entwickelten Stickoxydgase verwendet, läßt sich ein langsam durchgeleiteter Strom von Schwefligsäureröstgasen quantitativ zu Schwefelsäure oxydieren.

Technisch wird der Prozeß in einem System von 6 Türmen durchgeführt (Abb. 122). Die 3 ersten, die Säureproduktionstürme *I, II, III*, wirken, wenn sie von den durch *A* zugeführten Schwefligsäureröstgasen durchstrichen werden, nach dem Prinzip der Glovertürme (s. S. 240) schwefelsäurebildend, während die Aufgabe der 3 letzten *IV, V, VI*, der Absorptionstürme, welche nach dem Prinzip des Gay-Lussac-Turmes (s. S. 235) funktionieren, darin besteht, die aus den 3 ersten Türmen entweichenden nitrosen Gase in starker Schwefelsäure zu absorbieren. Die Innenausfütterung und die Füllung der Türme entspricht denjenigen, wie sie für Glover- und Gay-Lussac-Türme üblich sind. Die Säure wird durch HARTMANNSche Emulseure, kleine, nach dem Prinzip der Mammutpumpe arbeitende Förderapparate, den Turmdecken zugeführt und in diesen ohne Anwendung eines weiteren Verteilungssystems durch Emulseurköpfe *DE* und die Steigleitungen *H* verteilt. Die Druckluftverteilung geschieht mittels des Druckluftkessels *K*. Zur Einführung des zur Schwefelsäurebildung nötigen Wassers sind sowohl die direkte Zufuhr wie diejenige in Staubform an den Decken der Türme *II, III* und *IV* gebräuchlich. Zur Förderung dienen die Pumpen *M*. Die zu ersetzende Salpetersäure wird einem Speisebehälter zugeteilt und die Flüssigkeit mittels eines Emulseurs aus Blei in den Turm *II* hochgefordert. Die aus den Produktionstürmen *I, II, III* ablaufenden Säuren werden auf die Absorptionstürme *IV, V, VI* durch die Steigleitungen *D* getrieben und umgekehrt, derart, daß Turm *I* und *VI*, *II* und *V*, *III* und *IV* miteinander in Verbindung stehen. Die zu den Gay-Lussac-Emulseuren gelangenden Säuremengen werden mittels Dosenkühler, in welche Bleischlangen eingelegt sind, gekühlt. Von den Produktionstürmen erzeugt Turm *III* die meiste Säure. Turm *I* wirkt nicht nur denitrierend, sondern auch konzentrierend, weshalb ihn sämtliche Säure passieren muß, um von dort aus als produzierte Säure von 60° *Bé.* nach den Vorratsreservoirs zu gelangen.

Die Abgase des letzten Turmes, welche noch 6% Sauerstoff und 1,5 g SO_2 im *cbm* enthalten, werden durch einen Ventilator angesaugt und durch eine Kokskiste (Filter, vgl. S. 277) gedrückt, in welcher die letzten Reste Schwefeldioxyd zurückgehalten werden. Die aus dieser entweichenden Abgase enthalten nur noch 0,5 g SO_2 im *cbm*.

Ein Normalsystem für die Leistung von täglich 18000 *kg* Schwefelsäure 60° *Bé.* besteht aus 6 Türmen von je 3½ *m* Fläche und 12 *m* Höhe. Für genannte Produktion, welche die Abrostung von 12000 *kg* Pyrit erfordert, werden 4 *KW* an Kraft pro Stunde für den Exhaustor, 4000 *cbm* auf 2–2½ *Atm.* komprimierter Luft, 200–400 *t* Kühlwasser, 160 *kg* Salpetersäure 36° *Bé.* (100% *HNO*₃), 3 Mann Bedienung pro Schicht, einschließlich Bedienung der Öfen, erfordert. Eine Anlage für genannte Produktion benötigt für die Türme eine Grundfläche von 320 *qm*. Die Gesamtkosten einer Anlage, wie sie Abb. 122 zeigt, kamen vor dem Krieg einschließlich der Gebäude, jedoch außer der Ofenanlage, auf 180 000 *M.*, ein Doppelsystem für die doppelte Leistung auf 275 000 *M.* 1 *cbm* Raum des Turmsystems produziert 30 *kg* Säure von 60° *Bé.* in 24 Stunden. Hiervon kommen auf Turm *I* etwa 20%, Turm *II* etwa 30%, Turm *III* etwa 50%. Der Verbrauch an Salpetersäure von 36° *Bé.* beträgt 0,75 *tl.* auf 100 *tl.* Kammersäure (1,11 *tl.* auf 100 *tl.* *H*₂*SO*₄).

Die ältesten Systeme sind in Hruschau seit 1908 und 1909 fast ununterbrochen in Betrieb, und es läßt sich aus den gewonnenen Betriebserfahrungen folgern, daß die Beanspruchung des Turmmaterials als durchaus normal gelten kann, soweit für die Füllung gut säurebeständiges Material verwendet wurde. In diesem Falle läßt sich auch bei genügender Reinigung der Röstgase (s. d.) eine klare Säure erzielen. Bis heute sind über 30 Systeme, darunter eine Anzahl Doppelsysteme, in Betrieb.

Das Turmsystem von DÜRON (*D. R. P.* 267 138) beruht auf den nämlichen Prinzipien wie das OPLSche, sucht jedoch durch Änderung der Gaszufuhr und der Säureverteilung weitere Vorteile zu erreichen. DÜRON gibt seinen Türmen, von welchen nur 2 unter Dach stehen, schwach konische Gestalt, wodurch er eine Gerüstkonstruktion umgehen kann. Das System besteht aus 5–6 Türmen. In den ersten, den Konzentrationsturm, treten die Gase unten tangential ein und konzentrieren die herabrieselnde Säure auf mindestens 60° *Bé.* Durch 3 Zweigleitungen gelangen die Gase in den zweiten, den Denitrifikationsturm (Glover), der mit der in den beiden Gay-Lussacs *V* und *VI* gewonnenen Nitrose und der im dritten und vierten Turm gewonnenen Säure berieselt wird und denitrierte Schwefelsäure von 57° *Bé.* abgibt. Diese geht zur Konzentration auf den ersten Turm. Die aus dem Gay-Lussac *VI* austretenden Gase können direkt oder durch ein Sandfilter in die Atmosphäre ausströmen. — Nach diesem System wurden bisher 5 Anlagen erbaut.

DÜRON gibt im allgemeinen dem Kammersystem vor dem Turmsystem den Vorzug und empfiehlt letzteres nur da, wo aus Platzmangel oder Schwierigkeiten in der Beschaffung des Baugrundstückes ein Kammersystem nicht zur Aufstellung kommen kann.

F. CURTIUS & Co. (*D. R. P.* 295 708) sowie SCHLIEBS erreichen bei einem im wesentlichen nach dem Prinzip des OPLSchen Systems arbeitenden Verfahren durch Parallelschaltung mehrerer Türme ein langsames Durchstreichen der Gase und dadurch eine günstigere Reaktionswirkung. Eine derartig arbeitende Anlage ist in Duisburg mit günstigem Erfolg in Betrieb.

Das Turmsystem von Griesheim (*D. R. P.* 229 565) verwendet zur Oxydation der schwefligen Säure Salpetersäure (jedoch nicht in Form von Nitrosylschwefelsäure). Diese muß im Oxydationsturm in so großem Überschuß vorhanden sein, daß die Oxydation der schwefligen Säure momentan quantitativ erfolgt, wodurch verhütet wird, daß von dieser letzteren etwas in die Regenerationsapparate, welche zur Überführung der bei der Oxydation entstehenden Stickoxyde in höhere Oxydationsstufen bzw. Salpetersäure dienen, gelangt.

Die Art der Reaktionen bedingt eine im Patent besonders betonte räumliche und zeitliche Trennung des Schwefelsäurebildungs- und des Salpetersäurebildungsprozesses. Gelangen auch nur Spuren von Schwefeldioxyd in die Regenerationsapparate, so ist die quantitative Überführung des Stickoxyds in höhere Oxyde unter den Reaktionsbedingungen nicht möglich, und es entstehen bedeutende Stickoxydverluste. Um die Stickoxyde in Salpetersäure überzuführen, ist es notwendig, außer

Darbietung einer möglichst großen Oberfläche, die verwendeten Apparate geräumig genug zu machen, um ein genügend langes Verweilen der Gase (als welches eine Mindestzeit von 4 Minuten festgestellt wurde) in ihnen zu ermöglichen. Dabei darf die Temperatur 30° nicht erheblich übersteigen. In der letzten Hälfte der Apparatur ist die Absorptionsflüssigkeit sehr kühl und der Salpetersäuregehalt unter 12–13% zu halten. Für die technische Durchführung leitet man die nötigenfalls durch den Glover abgekühlten Gase in einen oder mehrere Türme, in welchen man eine Temperatur zwischen 35 und 65° aufrechterhält, und berieselt sie mit einem Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch von 30 – 35° Bé. Noch besser wirkt ein Säuregemisch von 50° Bé., auf dessen Bildung hingearbeitet wird. Diese Oxydationstürme können in der üblichen Weise mit Füllkörpern ausgesetzt oder leer sein, in welch letzterem Falle die Einstäubung der Flüssigkeit mittels Düsen erfolgt. Das Säuregemisch muß so lange in den Türmen zirkulieren, als noch damit eine quantitative Umsetzung des Schwefeldioxyds erfolgt. Schließlich resultiert eine Schwefelsäure von 50 – 54° Bé., welche nur noch etwa 1° Salpetersäure enthält. Diese wird in einem nach dem Prinzip des Glovers konstruierten Turm denitriert und konzentriert. Die aus den Oxydationstürmen austretenden Stickoxydgase gelangen in Türme, die mit einem Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch von 25 – 30° Bé. berieselt werden, welches sich auf 30 – 35° Bé. anreichert, und treten dann in Türme, deren Rieselsäure 10 – 25 grädig ist. Die Säuren müssen zwecks besserer Absorption gekühlt werden. Zur Oxydation der Röstgase von 10 t Pyrit sind etwa 200 cbm Reaktionsraum erforderlich, von welchen nur 30 cbm für die Oxydation und der Rest für die Regeneration nötig sind. Der Raum läßt noch eine Verringerung um etwa 50% zu, wenn man die letzten Reste der Stickoxydgase mit Schwefelsäure von 50° Bé. absorbiert. Weiter läßt sich die Raumreduzierung nicht treiben, da dies die äußerste Grenze ist, bei welcher das Verfahren so geleitet werden kann, daß es ohne Stickoxydverluste arbeitet. Es ist möglich, das Verfahren mit konzentrierteren Säuren derart zu betreiben, daß die ganze Produktion als Säure von 58° Bé. anfällt. Dieses Verfahren war in Griesheim in einer Versuchsanlage durchgeführt. Nach Mitteilungen der chemischen Fabrik *Griesheim* wurde diese Anlage während des Krieges zwecks anderer Verwendung der Apparatur abgebrochen und ist bis heute noch nicht wieder in Betrieb gekommen. Die Betriebszeit der Anlage war zu kurz, als daß schon endgültige zahlenmäßige Betriebsergebnisse sich hätten erzielen lassen. — Über Turmsysteme besteht noch eine ganze Anzahl weiterer Patente,¹ über deren technische Verwendung bisher nichts bekannt geworden ist.

Die Vorzüge von Turmsystemen bestehen in den geringeren Anlagekosten bei kleineren oder mittleren Produktionen und in der Gewinnung einer 60 grädigen Säure ohne besondere Konzentrationsanlage. Allerdings hat man mit höherem Kraftverbrauch im Vergleich mit dem Kammersystem zu rechnen. Dieser Mehrverbrauch beträgt bei einer Anlage von 18 t 60° Bé. Säure Tagesproduktion schätzungsweise 10 PS und ist darauf zurückzuführen, daß eine etwa 5 mal größere Menge an Berieselungssäure für die Türme benötigt wird und eine etwa 3 mal größere Menge Kühlwasser zu pumpen ist.

Die Betriebsführung der Turmsysteme erfordert große Aufmerksamkeit, da jegliche Schwankungen in der Zusammensetzung der Röstgase, der Zufuhr der Stickoxyde und in der Berieselung der Türme sich sofort störend bemerkbar machen.

Die Turmsysteme eignen sich nicht für alle Verhältnisse, insbesondere nicht bei Röstgasen, die in ihrem Gehalt an Schwefeldioxyd großen Schwankungen ausgesetzt sind. Sie sind schwer oder kaum zu betreiben bei viel Flugstaub haltigen Röstgasen.

Die aus den Turmsystemen gewonnene Säure ist zum Weiterkonzentrieren auf 66° B ϵ (93–98 % H_2SO_4) weniger geeignet, vor allem wegen des größeren Gehalts an gelösten Salzen. Außer acht lassen darf man nicht, daß für Säurevorräte, welche beim Kammersystem das Schiff aufnimmt, entsprechende Behälter bei den Turmsystemen vorzusehen sind.

Doppelring von PETERSEN. Bei den Intensivverfahren ist man, um die größere Menge von Stickoxyden im Umlauf halten zu können, genötigt, die Zahl oder den Raum der Gay-Lussac-Türme zu vergrößern, um keine Verluste an Stickoxyden zu erleiden. Dementsprechend ist man dann zwecks vollständiger Denitrirung der gewonnenen größeren Menge Nitrose gezwungen, auch einen vergrößerten Gloverraum zu schaffen. Die Vergrößerung des Gloverturms hat dann ihr höchstes Maß erreicht, wenn er aufhört, eine für den Gay-Lussac nicht mehr brauchbare Glover-säure zu liefern, also wenn diese nicht mehr vollkommen denitriert und schwächer als 60° B ϵ geworden ist. Die dadurch entstehende Grenze in der vermehrten Stickoxydzufuhr kann man wirksam dadurch überschreiten, daß man neben dem üblichen System von Glover- und Gay-Lussac-Türmen, die mit einer starken 60 %igen Nitrose berieselt werden, noch ein zweites System von Glover- und Gay-Lussac-Räumen mit der Apparatur verbindet, welches getrennt von dem üblichen Glover- und Gay-Lussac-System mit einer schwächeren Säure, die nur auf diesem zweiten System zirkuliert, berieselt wird. Diese letztere muß eine solche Stärke besitzen, daß sie einerseits die Stickstoffoxyde leicht aufnehmen und andererseits diese, ohne daß es der Aufwendung besonders hoher Temperaturen oder irgend welcher Verdünnung bedarf, bei Einwirkung von Schwefeldioxyd wieder abgeben kann. Dieses Prinzip wurde von PETERSEN in seinem Doppelringsystem D. R. P. 208 028 durchgeführt (Näheres s. *Z. angew. Ch.* 1907, I, 1102).

Turmlose Systeme. Das Prinzip des PETERSEN-Ringsystems ist in den Turmsystemen bis zur Ausschaltung der Bleikammern durchgeführt. Die weitere konsequente Durchführung dieses Prinzips läßt sogar mit Hilfe desselben auch die Türme entbehrlich erscheinen. Diesen Fortschritt erreichen SCHMIEDEL und KLENKE mit ihren im *E. P.* 149 648 [1920] niedergelegten Verfahren.

Bei diesem wird in Mischapparaten, in welchen eine rotierende Walze mit ihrem Umfange in nitrose Säure von 54–58° B ϵ eintaucht, das Schwefeldioxyd auf diese Nitrose zur Einwirkung gebracht. Durch die rasche Umdrehung der Walzen wird die Nitrose einerseits in den Gasraum über der Walze geschleudert, andererseits ein Teil der Gase durch die Nitrose hindurchgerissen, wobei eine restlose Oxydation des Schwefeldioxyds dieses einen Teiles stattfindet. Durch diese Vorgänge wird das schwefeldioxydhaltige Gas rasch mit einer großen, sich ständig erneuernden Menge nitroser Säure in innige Berührung gebracht. Die Gase passieren dann einen Berieselungsapparat, der sich auf dem Mischraum befindet und mit Füllmaterialien ausgelegt ist. Er wird gleichfalls mit Nitrosensäure von 54–58° B ϵ berieselt, derart, daß die Säure in den Mischraum fließt. Durch die Einwirkung der den Mischraum durchströmenden schweligen Säure auf die Nitrose dringt eine der Reaktion entsprechende Menge nitroser Gase in das Gasgemisch ein. Da dieses mit einer verhältnismäßig starken Säure in Berührung war, ist sein Wassergehalt so verringert worden, daß Neigung zur Bildung von Kammerkrystallen besteht. Der Bildung solcher beugt die aus dem Berieselungsapparat zutließende frische Säure vor. Diese hat außerdem die wichtige Aufgabe zu erfüllen, die im Mischraum entbundenen nitrosen Gase wieder aufzunehmen und in den Mischraum zurückzuführen, so daß dessen Nitrosevorrat im wesentlichen erhalten bleibt. Das den Berieselungsturm verlassende Gas durchläuft noch weitere mit Berieselungsräumen abwechselnde Mischräume, bis sein Schwefeldioxyd so vollkommen umgesetzt ist, daß die Gase direkt ins Freie geleitet werden können. Die völlige Denitrifikation der Tagesproduktion an Säure geschieht in einem vor der ersten Mischkammer eingeschalteten Denitrirraum, der ähnlich wie jene ausgebildet ist. In ihn tritt ein Teil der Nitrose ein. Das aus ihm entweichende Gasgemisch gelangt, ohne einen Berieselungsraum zu durchstreichen, in den ersten eigentlichen Mischraum. Dadurch, daß ein Mischraum und ein Berieselungsraum immer ein abgeschlossenes Ganzes bilden, ist die Möglichkeit gegeben, anstatt die Säure den Gasen immer nur in einem Strom entgegenzuführen, die Säurezufuhr zu den Misch- und zu den Berieselungsräumen parallel zu legen und sie mit Säure von ein und derselben Zusammensetzung zu speisen. Daher kann sogar dieses System auch eine ringförmige Säurezirkulation unter Umständen entbehren. Eine kleine Versuchsanlage nach diesem Patent arbeitete so günstig, daß die METALLBANK und METALLURGISCHE GESELLSCHAFT, Frankfurt a. M., eine größere Anlage baut.

Reinigung der Schwefelsäure.

Suspendierte Verunreinigungen (Flugstaubanteile, Bleisulfat) können durch Absetzenlassen der Kammersäure in Sedimentierkästen oder durch Kiesfilter zum größten Teil entfernt werden. Sehr feine Trübungen bleiben jedoch dabei bestehen. Aus dem Füllmaterial der Glovertürme herrührende Verunreinigungen wurden bereits S. 246 erwähnt. In der Kammersäure können außer schwefliger Säure, Salpetersäure, salpetriger Säure enthalten sein als Sauerstoffsäuren oder Sulfate: Arsen, Antimon, Selen, Thallium, Zink, Kupfer, Quecksilber, Calcium, Aluminium, Kalium und Natrium.

Von diesen Verunreinigungen werden nur das Arsen und seltener die Stickoxyde, als für manche Verwendungszwecke störend, entfernt. Der Arsengehalt der Schwefelsäure hängt von demjenigen der verarbeiteten Rohmaterialien ab, und es können demzufolge Spuren bis 0,2%, seltener darüber, in der Rohschwefelsäure vorhanden sein. Für viele Verwendungszwecke (Superphosphat, Salzsäure, Ammoniumsulfat) ist dieser Gehalt kaum störend, während er für Nahrungsmittelzwecke und Präparate (Stärkezucker, Preßhefe, Wiederbelebung von Zuckerkohle, Fruchtsäuren) entfernt werden muß, desgleichen für eine ganze Anzahl technischer Zwecke (Beize von Eisen, Akkumulatorensäure).

Die gebräuchlichste Methode zur Entfernung des Arsens ist seine Ausfällung mit Schwefelwasserstoff. Um Zersetzung zu verhüten, wird die Schwefelsäure in nicht zu großer Konzentration (nicht über 50° Bé.) verwendet und meist nach dem Freiburger Verfahren (*Dingler* 213, 25; LUNGES Handbuch, S. 1040) gearbeitet. Über die Herstellung des dazu erforderlichen Schwefelwasserstoffs s. d.

Die Kammersäure wird direkt, wenn die Konzentration 48–50° Bé. nicht überschreitet, oder entsprechend verdünnt in einem 4eckigen, aus Bleiblech hergestellten Turm von $1,1 \times 1,7$ m Grundfläche und 5 m Höhe über 24, auf in zweckentsprechender Weise übereinanderliegenden Reihen von dachförmig gebogenen, mit gezähnten unteren Rändern versehenen Bleiblechen einem Strom von Schwefelwasserstoff entgegenrieseln gelassen. Das in einer so behandelten Schwefelsäure enthaltene Schwefelarsen wird auf Nutschen mit Hilfe von Vakuum abfiltriert. Die Nutschen sind mit nach oben bis zu großer Feinheit abgestuften Quarzbrocken gefüllt, auf welche ein feingelochtes, mit Asbesttuch bedecktes Bleiblech aufgelegt ist. Besondere Filter s. *Ch. Ztg.* 1909, 119 und *Chem. Trade Journal* 1908, 67.

Für die Arsenfällung sind auch Methoden gebräuchlich, bei welchen in Bleikästen mit Hilfe gelochter Schlangen oder mittels Injektoreinrichtungen eine Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die bisweilen auch auf 60° erwärmte Schwefelsäure herbeigeführt wird, in Amerika unter Anwendung einer Kombination mit dem Freiburger Turm. Man trennt, indem man den größten Teil der Säure nach dem Absitzenlassen des Arsensulfids abläßt und dann den dieses letztere enthaltenden Rest abnutscht (*Mineral Ind.* 8, 583; *Chem. Trade Journal* 1906, 87). Auch ein Einleiten des Schwefelwasserstoffs unter inniger Mischung mit der Schwefelsäure unter Zuhilfenahme eines Propellerrührers (s. Bd. VIII, 173) bewährt sich außerordentlich bei Säuren von 64–66° (empfohlen wird zu diesem Zwecke eine Spezialmaschine „Trepex“; *Ch. Ztrbl.* 1919, II, 159). Eine Methode zur Abscheidung des Arsensulfids durch Zugabe von Paraffin zur 60° warmen arsensulfidhaltigen Schwefelsäure unter Rühren mit Luft und darauffolgendem Abschöpfen der Paraffinschicht, aus welcher man durch Behandlung mit Schwefelnatrium das Paraffin wieder rein gewinnen und von neuem verwenden kann, ist in LUNGES Handbuch, S. 1048, beschrieben.

Die Ausfällung des Arsens aus Schwefelsäure höherer Konzentration als der angeführten mit Schwefelwasserstoff ist unter Anwendung von Druck in geschlossenen Gefäßen möglich (*Ch. Ztrbl.* 1919, II, 159; 1920, II, 588). Von dem Verfahren, das Arsen durch Zusetzen löslicher Sulfide (von Barium, Calcium, Natrium, Ammonium) zu fällen, hat nur dasjenige, welches Bariumsulfid verwendet, größere Bedeutung erlangt, weil durch dieses keine verunreinigenden Salze in die Schwefelsäure gelangen und das gebildete Bariumsulfat ein gutes Absetzen des gebildeten Arsensulfids befördert.

Zugleich mit dem Arsen fallen bei der Schwefelwasserstoffbehandlung auch alle aus saurer Lösung fällbaren Metalle sowie Selen aus. Dabei findet ebenfalls eine Zersetzung der Stickstoff-Sauerstoff-Säuren statt. Über eine solche mit Ammoniumsulfat s. Konzentration in Bleigefäßen (S. 266). Entfärbung von durch Stickoxyde dunkel gefärbter Schwefelsäure mit $\frac{1}{100} - \frac{1}{1000} \%$ Wasserstoffsuperoxyd s. *Ch. Ztg.* 1920, 255.

Entfernung des Selens, welche selten in Betracht kommt, s. *Z. angew. Ch.* 1906, 1039, 1091, sowie Selen, Bd. X, 388.

Konzentration der Schwefelsäure.

Die in den Bleikammern gewonnene Schwefelsäure von 50° bis höchstens 57° Bé. genügt nur für wenige industrielle Zwecke. Ausgedehnterer Anwendung ist jedoch bereits die Säure von 60° Bé., welche sich im Glover erhalten läßt (s. S. 245), fähig, insbesondere zur Herstellung von Salzsäure, Salpetersäure und Ammoniumsulfat. Für die meisten Verwendungszwecke (Mineralölindustrie, Farb- und Sprengstoffindustrie) sowie zum rationellen Versand ist eine Konzentration auf 66° Bé. erforderlich. Die für die Konzentration der Schwefelsäure in Betracht kommenden thermischen Verhältnisse s. S. 193 unter Siedepunkt.

A. Konzentration auf 60° Bé.

I. Im Gloverturn (s. d. S. 240). Mit Hilfe einer besonderen Anordnung von Glovertürmen bei einem gewöhnlichen Kammersystem konzentriert PRÖLLS die in diesem erzeugte Schwefelsäure auf 66° Bé. (*A. P.* 963 174—963 176).

II. Ein Eindampfen der Schwefelsäure auf 60° Bé. in Eindampfpfannen aus Blei kommt sowohl für gereinigte Säure, wie für den Fall einer Konzentration, ohne daß sie den Glover passiert, in Betracht. Bezüglich des für die Pfannen zu verwendenden Bleies s. S. 197. Über dessen einwandfreie physikalische Eigenschaften s. *J. Ch. I.* 1907, 504. Bei ungeeignet hohen Temperaturen umgeschmolzenes Blei kann sein dichtes Gefüge verlieren und eine leicht zum Lecken führende krystallinische Beschaffenheit erhalten. Findet das Walzen von Blei bei zu hohen Temperaturen statt, so können gleichfalls leicht leckwerdende Stellen entstehen.

Eindampfen mittels Oberfeuerung. Für Fälle, wo ein rasches Eindampfen bei geringem Brennmaterialverbrauch in Betracht kam und ein dunkles Aussehen der Säure nicht störte (Sulfat, Superphosphat, Trocknen von Gasen u. dgl.), war ein Eindampfen in der Weise, daß man über eine Bleipfanne aus 10 mm dickem Bleiblech die Flamme einer Rostfeuerung hinüberschlagen ließ, besonders in England sehr verbreitet. Die Bleipfannen selbst wurden mit säurefesten Schamottesteinen, die bis zum Gewölbe reichten, ausgemauert, derart, daß die über die Säure streichenden Feuergase nirgends mit dem Blei der Pfanne in Berührung kamen. Die Unmöglichkeit, die derart in das Ofengewölbe eingebauten Pfannen zu übersehen, sowie die deshalb leicht durch Unachtsamkeit in der Bedienung eintretende Überhitzung und daraus folgende erhebliche Säureverluste sind die Ursache, daß sie heute fast völlig verlassen sind.

Ein Eindampfen dieser Art aus der neuesten Zeit wurde von der CHEMISCHEN FABRIK SCHÖNNINGEN und Dr. VETTERLEIN (*D. R. P.* 307584) konstruiert, welche die Heizgase über eine mit säurebeständigem Mauerwerk ausgelegte Metallschale hinstreichen und die abziehenden Gase noch einen einfachen Kondensationsturm passieren lassen, der gleichfalls in der Metallschale steht. Flüssigkeit und Heizgase durchlaufen dabei einen Zickzackweg. Der einfache betriebs sichere Apparat vermag in 24 Stunden etwa 20 t 92–93% ige Säure aus 65–67% iger Kammer-säure bei einem gleichbleibenden Koksverbrauch von 12% der konz. Säure zu liefern. Da die Reinigung des Apparats sehr leicht und ohne Betriebsunterbrechung möglich ist, eignet er sich besonders gut zur Konzentration stark verunreinigter Säuren.

Bleipfannen mit Unterfeuerung. Es werden eine Anzahl (4–12) Bleipfannen von einer Länge und Breite von 1,5–2 m und einer Tiefe von 0,2–0,4 m terrassenförmig bei einem Höhenunterschied der einzelnen Pfannen von 5–6 cm auf einer offenen Abdeckung aufgestellt. Letztere besteht am besten aus 3–4 cm dicken Gußeisenplatten, welche bei den untersten Pfannen in der Nähe der Feuerung durch Schamotteplatten ersetzt werden. Die Säure gelangt von den höheren zu den niederen Pfannen bei Einrichtungen mit geringem Flüssigkeitsstande durch Überlaufschlaufen; bei höherem Flüssigkeitsstande, der wegen der damit verbundenen geringeren Überleitungsgefahr vorzuziehen ist, mittels Ω -gebogener oder mit Becherüberlauf versehener Heber. Die Feuerung befindet sich unterhalb der niedrigstgelegenen Pfanne, die zur Vermeidung von Überhitzung auf Schamotteplatten aufgestellt wird, zuweilen auch eine Schutzkappe aus Schamotte vorgebaut erhält. Man rechnet bei diesen Pfannen mit einem Durchsetzquantum von 500 kg konz. Schwefelsäure in 24 Stunden auf 1 qm Pfannenfläche. Gut gebaute derartige Konzentrationspfannen verbrauchen nach H. PETERSEN bei einer Einlaufsäure von 53° Bé. etwa 10 kg Kohle für 100 Tl. auf 60° Bé. konz. Säure (s. auch *Z. angew. Ch.* 1893, 61). Einen zu hohen Stickoxydgehalt der zu konzentrierenden Säure, der die Haltbarkeit des Bleies sehr beeinträchtigt, beseitigt man durch Zugabe geringer Mengen von Ammoniumsulfat zur obersten Pfanne.

Die Temperatur der Säure der untersten Pfanne darf bei intensivster Arbeit 170° nicht übersteigen; bei normalem Betrieb geht man nicht über 150°. Eine Konzentration von 60° Bé. überschreitet man in den Bleipfannen gewöhnlich nicht, da durch Säure von 62° Bé. das Blei schon stark angegriffen wird. Nur KRELL-Blei (s. S. 197) widersteht der Schwefelsäure dieser Konzentration noch gut.

Eindampfen mittels Abhitze. Mitunter werden derartige terrassenförmig aufgestellte Bleipfannen durch die Abhitze anderer Konzentrationsarten (Schalen-, KESSLER-, früher auch Platinretortenkonzentration) betrieben. Ebenso läßt sich in geeigneten Fällen die ausgestrahlte Wärme von Pyritöfen, ja sogar Schwefelöfen zu Konzentrationszwecken verwenden. Die Aufstellung der Pfannen kann dabei entweder direkt auf dem in geeigneter Weise ausgebauten Ziegelgewölbe über dem Ofen erfolgen oder auf einem über den Kiesöfen angelegten oder sich an diese anschließenden, mit Gußeisenplatten überdeckten Kanal, der zugleich als Staubkammer dient. Es ist dabei empfehlenswert, um die Pfannen nicht zu sehr abzunutzen, eine niedrige Säureschicht in ihnen zu halten. Bei dieser Art des Eindampfens gelangen die Röstgase weniger heiß in den Gloverthurm, so daß er nur in geringem Grade konzentrierend und im wesentlichen nur denitrierend wirkt. Er vermag jedoch noch immer mehr konz. Säure, als für den Betrieb des Gay-Lussac nötig ist, zu liefern. Im Kanal selbst, dicht nach den Pyritöfen, konzentriert ZANNER (*D. R. P.* 134661) die Säure in gußeisernen, mit säurefesten Platten mittels Asbestkitts (s. d.) ausgefüllten

eisernen Pfannen, welche mit Gloversäure gespeist werden, ohne Anwendung von Brennmaterial bis auf 93°. Die Pfannen sind mit Scheidewänden versehen, so daß die Säure in Zickzackwindungen durch sie fließt. Zum Schutze der Säure vor Flugstaub sind die Pfannen mit Deckeln, welche Abführungsöffnungen für die Wasserdämpfe besitzen, versehen (*Z. angew. Ch.* 1906, 5666; 1907, 8). Weitere Konzentrations-einrichtungen von ZANNER s. S. 273.

Pfannen mit Dampfheizung wurden früher in Gestalt von Holzkästen, welche mit 4 mm dickem Bleiblech ausgelegt waren und pyramidenförmig vertieft abgeschrägten Boden besaßen, angewandt. An diesem waren 3 cm weite Bleirohre mit 7 mm dicker Wandung, die mit Dampf von 3 Atm. Druck beschickt wurden, angebracht, mit Hilfe welcher die Konzentration durchgeführt wurde. Dieses Verfahren wird nur noch selten benutzt, da beim Platzen des Bleirohrs durch den hochgespannten Dampf ein heftiges Umherschleudern der Säure erfolgt (s. auch *Z. angew. Ch.* 1913, 61; *D. R. P.* 176319). Nach dem Prinzip der Röhrenkessel arbeitende Eindampf-apparate s. *D. R. P.* 31277, 31620, 37713, 38015, 38018, 54730; ferner *E. P.* 21548 [1911], *E. P.* 29542 [1913].

Eine höhere Konzentration als 60° Bé. läßt sich in Bleipfannen nicht erzielen. Selbst bei Anwendung von KRELL-Blei ist es nicht empfehlenswert, über 62° Bé. hinauszugehen. Bei dieser Stärke wird gewöhnliches Weichblei schon sehr stark angegriffen. Im Gloverturn kann man die Konzentration bis 63° Bé. treiben. Die nächsthöhere handels-übliche Konzentration hat 66° Bé. (93–98% H_2SO_4). Technisch und handels-gebräuchlich ist die Bezeichnung 66° Bé. nur für Säuren mit einem Monohydratgehalt von 92–94%. Die höheren Grädigkeiten bezeichnet man mit den entsprechenden Prozents Monohydrat.

B. Konzentration auf 66° Bé.

Die dazu dienenden Apparate kann man einteilen in:

I. Geschlossene (retortenartige) Apparate: 1. Gläserne Retorten; 2. Platin-apparate; 3. gußeiserne Apparate: a) retortenförmige, b) röhrenförmige.

II. Schalen- und Becherapparate.

III. Überhitzte Gase benutzende Apparate: 1. mittels Durchleitens der Gase durch die Säure; 2. durch Einwirkung auf die verstäubte Säure.

I. Konzentration in geschlossenen (retortenartigen) Apparaten.

1. Konzentration in Glasretorten aus Spezialglas. Ungeachtet seiner Unvollkommenheit, und trotzdem es nur eine Konzentration auf 92–93% ige Säure zuläßt, wurde dieses System bis vor nicht zu langer Zeit, namentlich in England, verwendet. Heute hat man es jedoch gänzlich verlassen. Eingehend beschrieben ist es in LUNGES Handbuch, S. 1088 ff.; s. auch Chemical Trade Journal 1906, 77.

2. Konzentration in Platingefäßen. Über die gegen konz. Schwefelsäure sehr große Widerstandsfähigkeit des Platins s. d. (Bd. IX, 167). Bis zum Jahre 1895 war die Konzentration in Platingefäßen für reine und hoch konz. Schwefelsäure außer-ordentlich verbreitet.

a) Platinretorten sind meist nahtlos geschweißte Kessel mit oberem Mannloch, auf das der Helm aufgesetzt ist. Der Boden ist durch ein zum raschen Ablassen der konz. Säure dienendes Platinrohr mit einem Kühler verbunden, dessen mit Schwefelsäure in Berührung kommende Teile aus Platin bestehen. Die älteste Form dieser Kessel lehnte sich an diejenige der Glasretorten an. Sie wurde mit dem Steigen des Platinpreises im Laufe der vergangenen Jahrzehnte so vervollkommnet, daß für einen Platinkonzentrationskessel von einer Leistung von 5–6 t Tagesproduktion

95 % iger Säure aus solcher von 60° Bé. (78 % H_2SO_4) bei den kontinuierlich arbeitenden flachen Formen, sowohl von PRENTICE mit gewelltem Boden, wie von DEL PLACE, welcher mit langen gepaarten Kesseln arbeitet, etwa 20 kg Platin erforderlich waren. Das letztgenannte System gestaltet eine Konzentration bis auf einen Gehalt von 98 % H_2SO_4 . Weitere, jedoch wenig verbreitete Verbesserungen bestanden darin, daß man die flachen Böden der Platinretorten mit Zirkulationswänden ausstattete. Notwendig ist für die Platinkonzentration, daß die Schwefelsäure, wie es häufig bei Groversäure vorkommt, nicht zu sehr verunreinigt ist, da sich sonst starke Inkrustationen auf dem Boden der Platinkessel bilden, die ihre Zerstörung herbeiführen. Man benutzt daher meist nur die auf 60° Bé. in Bleipfannen konzentrierte Kammersäure zur Weiterkonzentration in Platinkesseln. Zur Erhitzung werden möglichst ruß- und schwefelfreie Heizgase eines Generators oder auch einer Planrostfeuerung benutzt und dabei in den auf Sandschichten terrassenförmig aufgestellten gepaarten Kesseln die Höhe der Säureschicht auf ungefähr 45 mm gehalten. Die Säure fließt ununterbrochen in der dünnen Schicht durch die beiden Retorten und verläßt die zweite mit 66° Bé., um den Platinkühler zu passieren. Durch die aufgesetzten Platinhelme destilliert verdünnte Säure ab, die in die Bleikammern geleitet oder anderweitig kondensiert und wiedergewonnen wird. Je höher man die Konzentration der Schwefelsäure treibt, desto mehr wird infolge der steigenden Siedepunkte das Platin angegriffen. Es lösen sich pro 1000 kg konz. Schwefelsäure bei einer Konzentration auf 92 % H_2SO_4 : 0,18–0,78; auf 93–96 %: 0,3–1,3; auf 97–98 %: 1,9–30 g Platin.

In Zeiten, als der Preis des Platins denjenigen des Goldes überstieg, wurde die größere Widerstandsfähigkeit dieses letzteren, welche 7mal größer als die des Platins ist, benutzt, um die Retorten innen mit einer Goldschicht zu versehen. Das dafür nötige Blech wird von HERAEUS in Hanau so hergestellt, daß das Gold auf eine Platinschicht aufgegossen und das Metall beim Erkalten ausgewalzt wird (*Z. angew. Ch.* 1903, 1154, 1201). Kurz vor dem Kriege stellte genannte Firma den oberen, nicht in Berührung mit dem Feuer kommenden Teil der Retorten aus einer Legierung von 9 Tl. Gold und 1 Tl. Platin her.

b) Platinschalen mit Bleihauben. In der Zeit der rapid aufwärtsschnellenden Platinkonjunktur führten FAURE & KESSLER in Clermont-Ferrand einen Konzentrationsapparat ein, bei welchem nur der den Feuergasen direkt ausgesetzte Teil aus Platin in Gestalt einer Schale bestand, welche mit Säureverschuß zur Aufnahme einer doppelwandigen wassergekühlten Bleihaube versehen war. Der größte Teil der verdampfenden Säure kondensiert sich auf der Innenfläche des Bleimantels, fließt daran hinunter, und wird derart, daß er nicht in die schon konzentrierte Säure gelangt, gesondert abgeleitet. Die mittels der meist stufenweise gepaarten Platinschalen gewöhnlich auf 92–93 % eingedampfte Schwefelsäure läuft in dem Maße in einen sinnreich konstruierten Bleikühler ab, wie aus einer Bleipfannenvorkonzentration dünnere Säure in die oberste Platinschale gelangt.

Da dieser Kühler vielfach in der Schwefelsäureindustrie auch zu anderen Kühlzwecken Verwendung findet, sei er hier mit Abb. 123 geschildert. Durch das mit Sicherheitstrichter versehene Platin- oder Quarzglasrohr *K* gelangt die heiße Säure in die Porzellanschale *D*, welche am Boden der oberen Abteilung des Kühlers steht. In dieser liegen 4 Windungen einer Kühlchlange, durch welche Wasser fließt. In dem mit Säure angefüllten Raum *A* steigt die auf die Porzellanschale aufstrahlende heißeste Säure nach oben, wo sie bereits etwas abgekühlt ankommt, und fließt an den etwas kühleren Windungen in die untere ringförmige Abteilung *B*, welche von innen und von außen durch Wasser gekühlt wird. Diese beiden untereinander verbundenen Teile des Kühlers stehen in einem etwas weiteren Bleigeßäß *H*, in welches durch *P* das Kühlwasser einfließt, welches durch die Öffnungen *U* verteilt wird und bei *Q* abläuft. Die abgekühlte Säure fließt aus dem unteren hohlröhrenförmigen Teil des Kühlers durch *G* ab. Ein derartiger Kühler von 1 m Durchmesser und 1 m Höhe vermag pro 24 Stunden 7–8000 kg Säure abzukühlen.

Eine Platinschale dieses Systems, welche in 24 Stunden 6 *t konz.* Säure zu liefern vermag, wiegt etwa 10,5 *kg*.

Zur Darstellung von höher *konz.* Säure als 92—93 % eignet sich dieses System nicht, weil die Bleikühlhauben von der Destillatsäure zu sehr angegriffen werden, ein Umstand, der mit dazu beitrug, daß sie außer Gebrauch kamen.

Größere Platinkonzentrationsanlagen, wie unter *a* geschildert, besitzen in Deutschland nur G. v. GIECHES ERBEN, Breslau, u. zw. 3 Batterien zu je 2 Kesseln, während kleinere Anlagen in Berlin, Ocker und im rheinisch-westfälischen Industriegebiet noch vorhanden sind.

Lange bestehende, völlig amortisierte Anlagen rechnen sich immer noch eine Rentabilität für die Konzentration heraus, in Anbetracht eines guten Preises, den sie für die erhaltenen sehr reinen Säuren erzielen. Für neue Anlagen ist eine Platinanlage wegen der hohen Platinpreise und der hohen Amortisation sowie beträchtlicher Arbeitslöhne mit den anderen Schwefelsäurekonzentrationsverfahren nicht mehr konkurrenzfähig. Es trägt dazu der Umstand bei, daß die billige Konzentration in KESSLER-Apparaten (s. S. 274) bei ihren heutigen Verbesserungen *konz.* Schwefelsäure von einer Reinheit liefern kann, die nur noch übertroffen wird von der, welche in Quarzglasschalen von HARTMANN und BENKER erreicht wird.

Eine noch reinere Säure als die Platinkonzentration liefern überdies die Kontaktverfahren für Schwefelsäureherstellung, u. zw. zu Zeiten, wo nicht Hochkonjunktur in reiner Säure und reinem Oleum ist, wie sie während des Krieges bestand, in Quantitäten, die den Bedarf weit überschreiten.

3. Gußeiserne Apparate. Gemäß dem Verhalten der Schwefelsäure gegen Gußeisen (s. S. 196) ist bei einer Konzentration in gußeisernen Apparaten im allgemeinen dafür Sorge zu tragen, daß der Gehalt der mit ihnen in Berührung stehenden Säure nicht unter 95 % beträgt.

Für die Konzentrationszwecke werden besonders dichte, gut säurewiderstandsfähige Gußeisensorten hergestellt. Bezüglich solcher s. Bd. IV, 484. In neuerer Zeit gewinnen hoch siliciumhaltige Gußeisensorten Bedeutung. Fast unangreifbar ist das Tantiron der LENNOSE FOUNDRY CO., Glenville-Grove, London S. E. und der Kieselguß von R. FORSTER, Berlin, beide mit Gehalten bis zu 15 % *Si*. Ähnliche Legierungen sind das Ironac der HAUGHTONS PAT. METALLIC PACKING CO., London E. C., das Neutraleisen der A.-G. F. BERGBAU- U. HÜTTENBETRIEB, Kattowitz (Schlesien), sowie von STRZODA (HUBERTUSHÜTTE O.S.), Acidur der MASCHINENBAU A.-G. GOLZERN GRIMMA und der Esilit der MASCHINENFABRIK ESSLINGEN, Thernsilid von KRUPP u. a. (s. auch Silicium, S. 514).

Heiße Schwefelsäure in dünnen Schichten zeigt bei der Berührung mit überhitzten gußeisernen Flächen in der Nähe der höchsten Konzentration starke Neigung zur Dissoziation in SO_3 und H_2O . Tritt dieser Dissoziationsprozeß auf, so ist nur durch eine längere und innige Berührung der Dissoziationsprodukte mit Schwefelsäure wieder ihre Vereinigung zu erreichen. Um den durch partielle Überhitzung auf diese Weise leicht entstehenden Verlusten vorzubeugen, wird bisweilen bei stufenweise angeordneten Apparaten die Flamme der Feuerung nicht im Gegenstrom zur

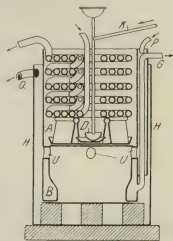


Abb. 123. Säurekühler nach FAURE-KESSLER.

A mit Säure gefüllter Raum;
B mit Säure gefüllter Raum;
K Säurezuflußrohr; D Porzellanschale;
P Kühlwasserzufluß; Q Wasserabfluß;
H Kühlgefäß; U Verteilungsöffnung für Kühlwasser.

Säurebewegung, sondern im Gleichstrom mit ihr geführt, trotzdem dies anscheinend irrationell ist.

a) Retortenartige Apparate. Eine bewährte Form gußeiserner retortenartiger Pfannen, wie sie häufig in Dynamitfabriken Verwendung finden, weisen die meist zu 2 oder 4 Stück in die Öfen eingebauten Apparate, wie sie EBERHARDT HÖSCH, Düren, liefert, auf (Abb. 124).

Der Bodenteil von etwa 2×1 m Länge und Breite und 0,3 m Tiefe ist am oberen Rande mit Falz versehen, in welchem ein mit 3 Stützen, von denen *A* zum Speisen, die beiden anderen *B* zum Ableiten der Dämpfe dienen, versehener helmartiger Deckel mit Wasserglas und Asbest eingekittet wird. Das Ablaßrohr *C* befindet sich dicht am Boden und ist vorteilhaft mit einem auswechselbaren Futter *D* versehen.

Bei dem terrassenförmigen Einbau dieser Pfannen findet in den tiefsten, der Feuerung am nächsten liegenden die höchste Konzentration statt. Dabei werden

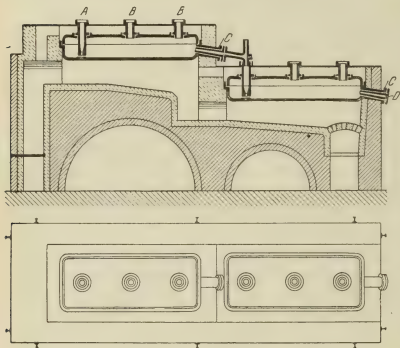


Abb. 124. Schwefelsäurekonzentrationspfanne von EBERHARDT HÖSCH, Düren.

die Feuerungsabgase in einem Kanal über die Deckel geleitet, so daß diese auch mit erhitzt werden. Unterläßt man dies, so findet rasche Zerstörung der Deckel statt. Durch den Stützen *A* läßt man so viel Säure von am besten 93 % Gehalt zulaufen, als *konz.* Säure aus dem untersten Abflußstutzen abfließt. Mittels 2 derartiger Pfannen ist man imstande, täglich 4000 kg 98 % iger Säure aus Säure von 60° *Bé.* bei einem Kohlenverbrauch von 25 % der *konz.* Säure herzustellen. Die Lebensdauer einer Retorte beträgt dabei etwa 4 Monate. Die erzielte Säure besitzt einen Eisengehalt von etwa 0,01 % *Fe.*

Von kesselförmigen Konzentrationsblasen fanden diejenigen von GRIDLEY (A. P. 265 495) und der CLAYTON ANILINE CO., Manchester (D. R. P. 123 609; Abb. 125), in England und, nur in kleinerem Maßstabe, in Deutschland Verwendung. Bei letzteren

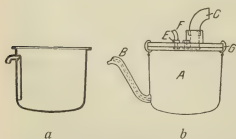


Abb. 125. Konzentrationskessel der CLAYTON ANILINE CO., Manchester.

wird in den Kessel *A* durch ein Einlaßrohr *E* 90 % ige Säure eingefüllt und zum Sieden erhitzt. Dann läßt man kontinuierlich durch *E* die verdünnte Säure langsam in die Mitte der siedenden Flüssigkeit in dem Maße einlaufen, wie die *konz.* Säure aus dem Niveauröhr *B*, welches auch (s. Abb. 125 a) an die Kesselwand angegossen sein kann, abläuft, so daß im Kessel konstant gleiches Niveau aufrechterhalten wird. Den mit Wasserglas-Asbest-Bariumsulfat-Kitt aufgedichteten Deckel halten Schrauben-

bügel *G*. Für ein Thermometer ist ein besonderer Stutzen *F* vorgesehen. Durch das Rohr *C* entweichen die säurenebelhaltigen Wasserdämpfe in einen auf dem Prinzip der KESSLERSchen Rekuperatoren (s. S. 276) beruhenden Kondensator. Nach ähnlichen Prinzipien konzentriert der Apparat von PAULING (D. R. P. 299 774).

b) Röhrenförmige Apparate. Die Bestrebungen, die verhältnismäßig rasch verbrauchten Eisenapparate in kompensiösere, leicht und rasch auswechselbare Form zu bringen, führten auf die röhrenförmige Gestalt, wie sie der Apparat von KRELL (D. R. P. 83540, 108532) aufweist. Das Gußeisenrohr desselben (meist wurden 2 solche miteinander entsprechend verbunden) wird in einem Bade von geschmolzenem Blei, in welches es vollkommen eingetaucht ist, erhitzt. Um den Ein- und Austritt des Rohres wird eine Kühleinrichtung gelegt, welche Blei zum Erstarren bringt, wodurch die Abdichtung für das flüssige Blei erreicht wird (Z. angew. Ch. 1906, 565; 1914, 536).

KRELL-STRZODA-Konzentration. Eine Steigerung der Leistungsfähigkeit der KRELLschen Konzentration gelang STRZODA (D. R. P. 272158) durch Anwendung einer mit dem säure-

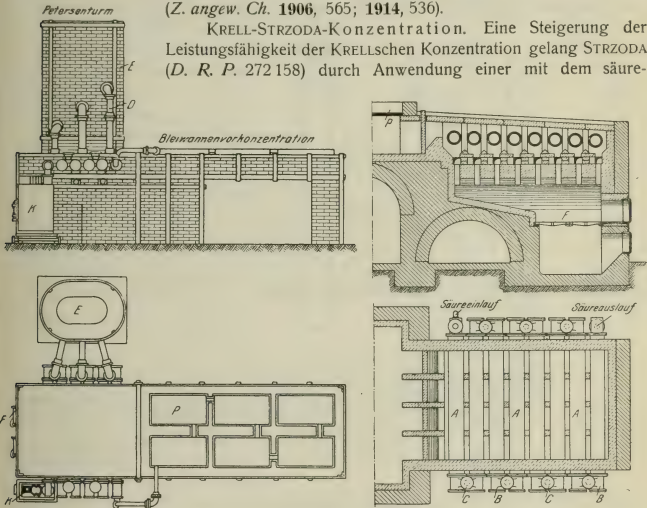


Abb. 126. Konzentration nach KRELL-STRZODA.

beständigen Neutrallisen (Bd. IV, 484; auch Acidur der A.-G. GOLZERN-GRIMMA) ausgestatteten, möglichst säurewiderstandsfähigen Gußeisenröhre. Der Zwischenraum wird dabei mit einem säurebeständigen Kitt ausgefüllt. Das System (Abb. 126) wird sowohl für ein Rohr wie für eine Anzahl bis zu 12 Rohren gebaut.

Die Rohre A werden in einem mit Planrost F (TOPFSchem Schrägrost) oder besser Generatorgasfeuerung beheizten Spezialofenoberbau parallel zueinander in einer etwas geneigten Ebene angeordnet und durch Verbindungsrohrköpfe B mit Putz- und Destillationsstutzen C so untereinander verbunden, daß die Säure, die durch einen Einlaufkopf mit Säureverschluß in das erste Rohr gelangt, sämtliche Rohre passiert, ehe sie durch einen Ablaufkopf (in Abb. 126 Säureauslauf) zum Kühler gelangt. Die Dichtung erfolgt mittels in Firnis oder in Leimlösung durchtränkter Asbestdichtungen. Aus je 2 Rohren, die durch einen Halbmondstein in besondere Destillationsräume eingeteilt sind, gelangen die Destillate mit Hilfe der Verbindungsrohrstutzen und des Rohres D (s. links oben) in einen Kondensationsapparat. Als solcher wird ein von H. PETERSEN, Steglitz, eingeführter kleiner Turm E benutzt, in welchem den Destillationsdämpfen Kammersäure (etwa 50° B_e) entgegenrieselt. Diese wirkt einerseits abkühlend auf die Destillationsdämpfe, andererseits wird sie durch die heißen Gase unter Aufnahme von deren Schwefelsäure vorkonzentriert, so daß von dem Turm eine Säure von 85–90% Monohydrat abfließt. Die aus dem PETERSEN-Turm entweichenden, schwach säurehaltigen Wasserdämpfe, welche höchstens 1% Verlust an Konzentrat bedingen, können, wenn ihr

Nitrogehalt ausgenutzt werden soll, entweder direkt den Kammern zugeführt oder vorher durch eine Kühleinrichtung (Röhrenkühler oder mit Füllkörpern ausgelegter Kühlturm) kondensiert werden. Bei einer Konzentration der Säure auf 97–98% H_2SO_4 muß zur Kühlung des Konzentrats ein aus säurebeständigem Guß hergestellter Rippenrohrkühler (Abb. 127) verwendet werden. Die in dessen Rohr *A* einlaufende Säure steigt durch einen unteren Schlitz *B* im Rohrteil *C* hoch, um sich im Flächenkühlraum *D* abzukühlen und gekühlt in den Schlammsammler *E* hinabzusinken, von dem aus sie durch das Rohr *F* zum Ablauf gelangt. In sämtlichen Räumen steht die Säure mit dem Schlammsammler *E* in Verbindung, welcher mit Leichtigkeit gegebenenfalls durch das Rohr *G* entleert werden kann. Das Kühlwasser wird durch ein Bleirohr zum Boden des Kühlraums geführt, um durch einen oberen Stutzen des Kühlgefäßes abzulaufen.

Das KRELL-STRZODASche System, welches sich in mehrjährigem Betrieb in den Werken von G. v. GIECHES ERBEN, Schoppinitz, der A. G. FÜR BERGBAU- UND ZINK-

HÜTTENBETRIEB, Lipine, Oberschlesien, bewährte, liefert wasserklare Säure. Bei kleinen Systemen (2–6 Rohren) und bei Zugrundelegung der relativ ungünstigen Rostfeuerung, werden in 24 Stunden gewöhnlich pro Rohr 0,9 t 97–98% ige Säure und bei Systemen von mehr als 6 Rohren 1 t pro Rohr produziert, bei einem durchschnittlichen Kohlenverbrauch von 30% Kohle. Für die Produktion von 94–95% iger Säure leistet das System das $1\frac{1}{2}$ fache Quantum bei einem Kohlenverbrauch von 20%.

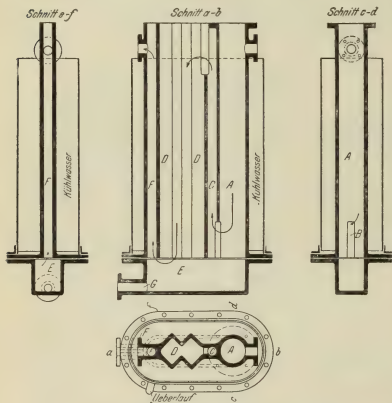


Abb. 127. Rippenrohrkühler nach KRELL-STRZODA.

II. Schalenkonzentration.

Die Idee einer Konzentration der Schwefelsäure in offenen Porzellanschalen bei getrenntem Eindampf- und Feuerungsraum wurde zuerst von NÉGRIER (*D.R.P.*

61321) in einem Ofen durchgeführt, in welchem 2 Reihen von je 8 Porzellanschalen (30 cm Durchmesser, 13 cm tief) kaskadenförmig aufgestellt wurden, so daß die Säure durch Überlaufschneuzen von einer in die andere lief. Die Schalen ruhten auf durchlochtem, mit Asbestuch und einer dünnen Lage Sand bedeckten Gußeisenplatten (*Ch. Ztg.* 1899, 418). HARTMANN und BENKER (*Z. angew. Ch.* 1906, 564; 1909, 395) verbesserten das System, indem sie die Zahl der Porzellanschalen vermehrten und in entsprechend ausgehöhlte durchlochete Schamotteunterlagen auf eine sehr dünne Asbestschicht setzten. In neuester Zeit baut derartige Anlagen die METALLBANK UND METALLURGISCHE GESELLSCHAFT, Frankfurt a. M. und erzielt durch Verwendung von Quarzglasschalen (2 Größen von 3 und 10,5 l) einen sehr günstigen Brennmaterialverbrauch, weil diese keiner Schamotteunterlage bedürfen, sondern in offene Schamottesitze (Abb. 128) mit Asbestringen, die eine gute Abdichtung zwischen dem Feuerungskanal und dem Gasabzug über den Schalen herbeiführen, eingehängt werden. An Stelle einer Vorkonzentration mit Bleipfannen verwenden die *D. T. S.* eine solche aus einer großen Anzahl von Vitreosil-schalen (s. Bd. IX, 303) mit flachem Boden, welche die Eindampfung zwar weiter zu treiben gestatten, andererseits wie alle derartigen Geräte einer sehr subtilen Behandlung

bedürfen, da sie bei ihrer geringen Festigkeit schon durch leichten Stoß zerspringen. Die sauren Destillate saugt man am besten durch einen mit säurebeständigem Tonmaterial ausgesetzten starken Exhaustor ab, wodurch das Durchsetzquantum erheblich vergrößert wird. Die abgesaugten Destillate werden in mit feinem Koks gefüllten Türmen oder Kästen kondensiert. Das aus diesen mit 30% H_2SO_4 -Gehalt ablaufende Kondensat (etwa 2–3% der produzierten Säure als H_2SO_4) wird häufig im Kammerbetrieb (Gloverturm) weiterverarbeitet. — Gewöhnlich werden derartige Anlagen, welche eine außerordentlich reine wasserklare Säure liefern, aus 2 Reihen von je 25 Schalen in Verbindung mit 30 Vitreosilpfannen als Vorkonzentration gebaut und leisten bei Einlauf der kalten Säure mit 50–51° $Bé.$ ungefähr 5000 kg Säure

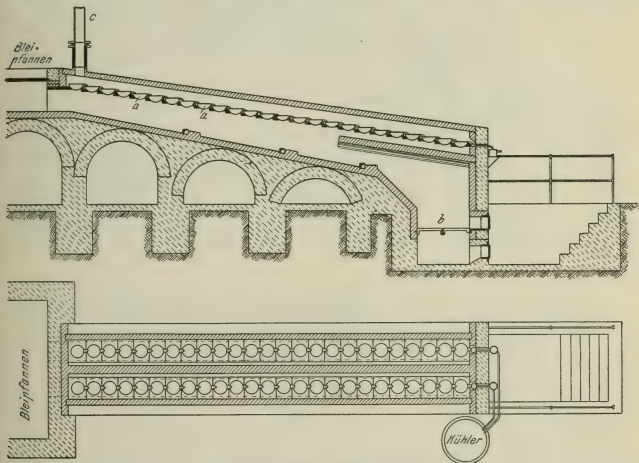


Abb. 123. Vitreosilschalenkonzentration.
a Quarzglasschalen; b Feuerung; c Abzugsrohr für säurehaltige Wasserdämpfe.

von 66° $Bé.$ in 24 Stunden bei einem Kohlenverbrauch von, je nach dem Heizwert der Kohle, 15–20% des Gewichts an produzierter Säure. Die Konzentration läßt sich leicht bei geringem Säureverlust auf 98% Monohydrat steigern.

Handelt es sich nicht um absolut eisenfreie Säure, so werden mit Vorteil Schalen von hoch siliciumhaltigem Eisen (s. S. 269) verwendet (*Z. angew. Ch.* 1909, 395 ff.). Besonders bewährt haben sich die Konstruktionen von HARTMANN bzw. der METALLBANK UND METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT, Frankfurt a. M. Deren Neutral-eisenschalen sind in Größen von 320 mm Breite bei 165 mm Tiefe angefertigt und werden, mit den Rändern auf Schamottesteinen aufsitzend, direkt befeuert. In 24 Stunden leistet ein derartiges System 9–10 t Säure von 92–93% H_2SO_4 bei einem Kohlenverbrauch von 12–14%, oder 5½–6 t Säure 97–98% H_2SO_4 mit 22% Koksverbrauch (Abb. 129).

In kaskadenförmig aufgestellten quadratischen Quarzglaswannen, welche so in den Boden einer Muffel eingehängt sind, daß ihre Bodenflächen von den Feuerungs-

gasen bestrichen werden und die Abgase eine gleichfalls terrassenförmig aufgestellte Quarzschalenvorkonzentration erhitzen können, konzentriert ZANNER (*D. R. P.* 260655).

Bei den Becherapparaten nach WEBB (*D. R. P.* 61752, 135886) und LEVINSTEIN (*D. R. P.* 76402, 77331, 80623) sind die Schalen durch Porzellan- oder Quarzglasbecher (28 cm weit, 55 cm hoch) von der Form der Laboratoriumsbechergläser mit Überlaufschnauze ersetzt. Die Schnauze mündet in ein an den Boden des jeweils niedrigeren Bechers reichendes Glasrohr, wodurch die konz. Säure des höherstehenden Bechers auf den Boden des niedrigeren gelangt. Diese Apparate waren in den Neunzigerjahren in England sehr verbreitet. Es wurde jedoch allgemein über starken Bruch der Becher, verhältnismäßig hohen Kohlenverbrauch und Entwicklung außerordentlich großer Mengen von Säurenebeln geklagt. Es dürfte heute wohl der größte Teil dieser Konzentrationen durch solche nach KESSLER ersetzt sein, wenn auch nach einigen neueren Patenten die Becher aus Quarzglas oder säurewiderstandsfähigen Metallen (Tantiron) ersetzt werden (*D. R. P.* 10149, 104793, 109247).

Wichtigere neuere Patente über besondere Formen von Kaskadenkonzentrationsapparaten: *D. R. P.* 104679, 104793, 109247, 243544, 303123; *A. P.* 1195075.

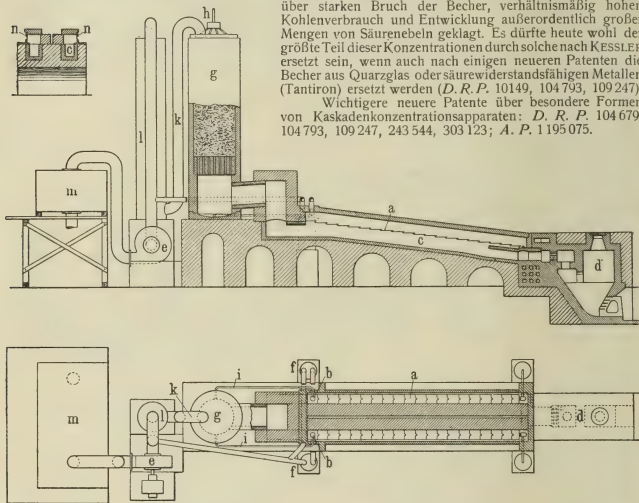


Abb. 129. Konzentration in Neutraleisenschalen von HARTMANN und BENKER nach LUNGE.

a Neutraleisenschalen; *b* Säureeinlauftopf; *c* Feuerkanal; *d* Koksgasgenerator; *e* Ventilator; *f* Kühler für die heißen Säuredämpfe; *g* Volviclavaturum; *h* Verteiler desselben; *i* Verbindungsrohren der Bodensäure des Turmes mit dem Überlaufgefäß *b*; *k* Rohrleitung für die heißen, mit Säuredämpfen beladenen Gase; *l* Bleikühler für dieselben; *m* Koksfilter.

III. Konzentration mittels überhitzten Gasstroms.

a) KESSLER-Konzentrationen. Von sämtlichen für die Konzentration von Schwefelsäure benutzten Verfahren hat das von KESSLER schon 1892 (*D. R. P.* 69216) patentierte System, bei dem heiße Gase über eine genügend große Flüssigkeitsoberfläche streichen, ganz besonders während des Krieges die größte Verbreitung erlangt. Wenn Apparate nach diesem Prinzip rationell arbeiten sollen, so müssen sie derart konstruiert sein, daß die Konzentration weit unterhalb des Siedepunktes der eindampfenden Schwefelsäure stattfindet. So darf bei einer Konzentration auf 95% die Temperatur der Säure nur 170–180° und bei der höchsten Konzentration auf 98% nur 200–300° betragen.

Die für den Prozeß nötigen heißen Gase werden in einem beliebigen Generator (s. Bd. VII, 221) erzeugt, der bei größeren Anlagen mit daran anschließendem Gas-

reiner (Staubsammler) versehen ist, besonders wenn auf große Reinheit der Säure hingearbeitet wird. Noch vor wenigen Jahren wurden die Generatoren, um möglichst asche- und rußfreie Verbrennung zu erzielen, ausschließlich mit Koks beschickt. Seitdem SCHACHT in Rendzini-Rudniki etwa Anfang der Zwanzigerjahre Kohlegase in einem besonderen Zwischenbrenner rußfrei verbrannte, ist man imstande, fast jeden Brennstoff mit gleichem Effekt zu vergasen. Auch mit Ölfuehrung lassen sich KESSLER-Konzentrationen betreiben.

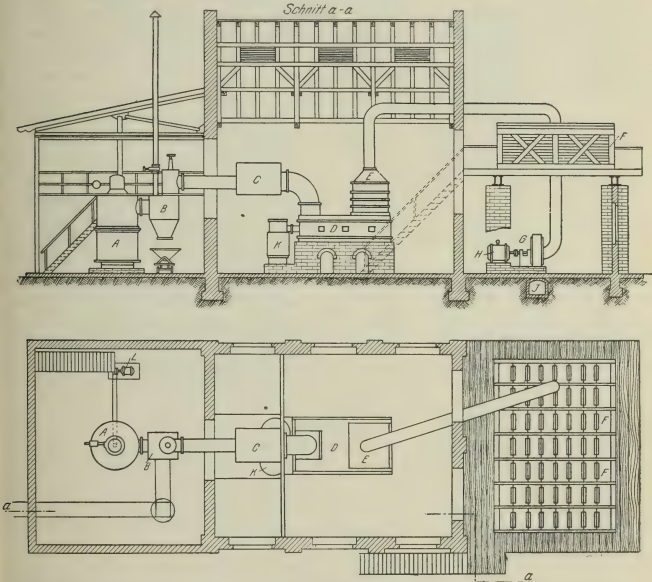


Abb. 130. Schwefelsäurekonzentrationsanlage System KESSLER-BARTH von S. BARTH, Düsseldorf-Oberkassel, für 5000 kg 97–98%iger H_2SO_4 in 24 Stunden.
 A Generator; B Gasreiniger; C Brenner; D Saturex; E Rekuperator; F Kondensator; G Ventilator für feuchte Gase; H Elektromotor; J Abzugskanal für Endgase; K Kühler für die konz. Säure; L Ventilator für den Betrieb des Generators.

Die allgemeine Disposition einer modernen Konzentrationsanlage nach KESSLER-BARTH gibt Abb. 130 wieder. An den Reiniger B des Generators A schließt sich der mit Luftregulierung versehene Brenner C an, in welchem das Generatorgas durch Zumischung von Luft klar verbrannt wird. Die überhitzten Gase gelangen durch das gußeiserne Knierohr über die Konzentrationspfanne D, in welcher durch innige Berührung der Schwefelsäure mit den Heizgasen der Hauptteil des Wassers aus der Schwefelsäure entfernt wird. Zu diesem Zweck saugt KESSLER den heißen Gasstrom in einer bedeckten, mit Bleimantel umgebenen Pfanne aus Volviclava (s. S. 242),

in welche Prallwände eingesetzt sind, über die im Gegenstrom langsam fließende Schwefelsäure (Abb. 131). Da sich in diesem Teil des Apparats die Gase mit den aus der Schwefelsäure stammenden Wasserdämpfen sättigen, nennt ihn KESSLER Saturator oder Saturex. Die Feuergase treten mit 350–450° (keinesfalls über 600°, bei welcher Temperatur die Schwefelsäure zersetzt würde) in den Saturex ein und verlassen ihn, mit Feuchtigkeit und Säuredämpfen beladen, mit einer Temperatur

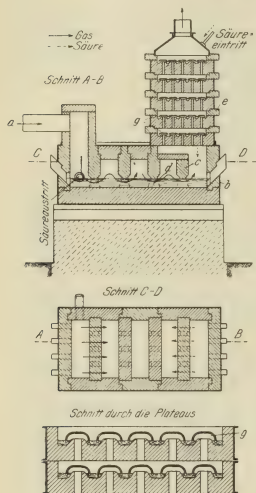


Abb. 131. KESSLER-Konzentration. *a* Gaseintritt; *b* Bleiummantelung; *c* Querscheidewände; *d* Auflager; *e* Reinigungsverschlüsse; *g* gezähnte Abdeckglocken.

von etwa 150–200°, um in einen kolonnenartigen Apparat *E* (Abb. 130 und 131) zu gelangen. Beim Durchstreichen von dessen 5–6 Plateaus gibt der Gasstrom einen Teil seiner Wärme an ihm entgegenströmende konz. Schwefelsäure ab. Deshalb nennt KESSLER diesen Apparatteil Rekuperator. Jedes der aus Volviclava hergestellten Plateaus enthält eine Anzahl Durchlochungen, die von Tauchglocken überdeckt sind. Die zu konzentrierende Säure, welche auch dadurch, daß man sie zum Abkühlen der den Saturex verlassenden heißen Säure benutzen kann, geeignetenfalls eine Vorwärmung erfährt, fließt von oben in den mit Volviclava ausgelegten Rekuperator, verteilt sich auf dem ersten Plateau und fließt durch einen Überlauf sukzessive auf die folgenden unteren Platten. Die aus dem Saturex kommenden, mit Wasser- und Säuredämpfen beladenen heißen Gase streichen im Gegenstrom, mit Hilfe der Durchlochungen und gezähnter Tauchglocken *g* in viele Teilströme verteilt, durch den Rekuperator, um an seinem oberen Ende mit einer Temperatur von 85–90° anzulangen. Bei dieser ist sämtliche dampfförmige Säure verdichtet. Die Temperatur ist hoch genug, um eine merkbare Wasserdampfkondensation zu verhindern. Andererseits beginnt keine Konzentration im Rekuperator, weil die durchstreichenden Gase schon völlig mit Wasserdämpfen gesättigt sind, ein Umstand, der das Ansetzen von Inkrustationen in diesem Apparatteil völlig verhütet.

Die wichtigen, den KESSLERSchen Konzentrationsapparat charakterisierenden Bestandteile, der Saturex und der Rekuperator, haben in neuerer Zeit ihre Leistungsfähigkeit steigernde Verbesserungen erfahren. Abb. 131 zeigt bereits die Abänderung von TEISSET und PRAT (*D. R. P.* 229 676), welche wegen ihrer guten Wirkung außerordentliche Verbreitung erlangt hat. Ein besonders gutes Hindurchwühlen der Gase durch die Säure und langes Verweilen im Saturex erzielt S. BARTH mittels durchbrochener, gegeneinander versetzter Scheidewände. Im Rekuperator dieses Systems sind die Löcher der Plateaus mit auf der Unterseite eigenartig gerippten ausgezackten Deckeln (Abb. 133) versehen, welche den Gasstrom besonders wirksam verteilen.

DÜRON, Wiesbaden (*D. R. P.* 257 559 und 257 573, Abb. 132), teilt den Saturex durch Längswände, welche am Boden mit gegeneinander versetzten Öffnungen versehen sind, in Kanäle, die durch einen Sammelkanal in den Rekuperator münden. Den Löchern in den Rekuperatorplateaus gibt er längliche Form und überdeckt sie

mit Kalotten von der Form der Abb. 134 aus säurebeständigem Metall. Neuere Verbesserungen s. *D. R. P.* 309153.

Die *D. T. S.* stellen Kalotten und Untersätze von verschiedenen ähnlichen Formen aus Quarzglas (Vitreosil) her (*Z. angew. Ch.* **1912**, 1851). Ähnlich wie der DÜRONsche Konzentrationsapparat ist derjenige von OLIVER, *A. P.* 1195075 (*Z. angew. Ch.* **1917**, II, 229) umgeändert. Diese neueren Systeme legen sämtlich Wert auf reichliche und bequem angebrachte, durch Steine verschließbare Reinigungsöffnungen, um den Saturexboden leicht von Schlamm befreien zu können.

Als Ersatz für die südfranzösische Volviclava wurde während des Krieges sowohl für Saturex wie für Rekuperator rheinische Basaltlava verwendet. Sie erweist sich infolge ihrer größeren Dichtigkeit so günstig für diese Verwendung, daß *S. BARTH*, Düsseldorf-

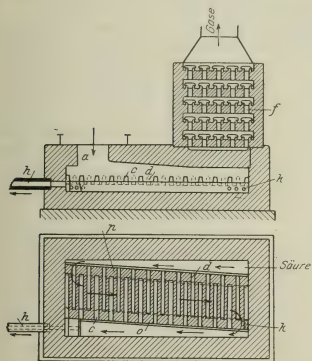


Abb. 132.

KESSLER-DÜRON-Konzentration von
A. G. DÜRON, Wiesbaden.
a Heizgaseintritt; *c d* Querkanäle;
f Durchlässe in den Plateaus; *h* Säure-
abfluß; *o p* Wandteile der Kanäle;
k Reinigungsöffnungen.



Abb. 133.
Durchlässe
im Rekuperator
von
S. BARTH,
Düsseldorf.

Oberkassel, seine bewährten Systeme ausschließlich mit der rheinischen Lava erbaut. Von anderer Seite dagegen wird sie als weniger widerstandsfähig als Volviclava beurteilt.



Abb. 134. Kalotten von DÜRON.

Die fertig *konz.* Säure fließt aus dem Saturex durch den in Abb. 130 angegebenen Säureauslauf (von gleichem Material wie die Ausmauerung hergestellt) in den Kühler ab, von welchem aus sie zur Versandstation gelangt. Der den Rekuperator verlassende Gasstrom enthält noch geringe Mengen mitgerissener Säurenebel, welche in einem Kondensator verdichtet werden, so daß sie diesen völlig säurefrei verlassen.

Der Kondensator *F* (Abb. 130) besteht aus einem runden oder 4eckigen Behälter, in welchem auf einem Rost von überbleiten Eisenstangen Koks oder Quarz von nach oben zu abnehmender Größe der Stücke aufgeschichtet ist (*Ch. Ztg.* **1906**, 1318 ff.). Die dabei gewonnene schwache Kondensatschwefelsäure wird der zu konzentrierenden Säure gewöhnlich wieder zugefügt.

Für die Gasbewegung werden Hartbleiventilatoren verwendet; es haben sich die Spezialkonstruktion des KESTNER-Ventilators von R. FORSTER, Berlin, ebenso wie der Spezialhochdruckexhauster von DÜRON besonders bewährt.

Es gibt 5 verschiedene Größen der KESSLER-Apparate, die als Modell I—V bezeichnet werden.

Modell		kg 97—98%ige H_2SO_4	PS-Verbrauch		kg 92—93%ige H_2SO_4	PS-Verbrauch
II	leistet in 24 Stunden	2500	2	oder	5—6000	2,2
III	" " 24 "	5000	2,2	"	10000	2,5
IV	" " 24 "	8—10000	2,8	"	18—20000	3,0
V	" " 24 "	12—14000	2,8	"	28—30000	3,0

Der Kohlenverbrauch beträgt bei sämtlichen Modellen für 92—93%ige Säure 8—10% Koks in bezug auf fertige Säure, bei Modellen für 97—98%ige Säure 16—17% Koks in bezug auf fertige Säure, je nach Grädigkeit der Einlaufsäure. Für den Betrieb wird pro Schicht 1 Mann benötigt. Die Anlagekosten stellten sich für DÜRONsche Apparate vor dem Krieg für Modell III auf 24000 M., Modell IV 34000 M., Modell V 45000 M.

Praktische Betriebsergebnisse und Kalkulationen über die verschiedenen Modifikationen sowie Vergleiche von DÜRON- und KESSLER-Systemen mit der Schalenkonzentration von HARTMANN und BENKER s. JURETZKA (*Met. u. Erz* 1906, 365).

Die Leistungsfähigkeit läßt sich steigern, wenn man die Abgase der KESSLER-Konzentration benutzt, um die Säure in Quarzglas- oder Bleipfannen vorzukonzentrieren, ein System, welches bei den verbreiteten Anlagen der METALLBANK und METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT durchgeführt wird. Eine Verbesserung des Brennstoffverbrauchs erstrebt BER-MUTAT im *D. R. P.* 281133.

In der Zeit, wo die Konzentration mit den KESSLER-Apparaten nicht so vollkommen war und vor allem nicht so völlig klare Säure lieferte wie jetzt, konstruierte KESSLER noch einen von ihm Radiator genannten Schwefelsäurekonzentrationsapparat, bei dem die auf eine dünne, schwach fließende Säureschicht strahlende Wärme einer stark erhitzten Gewölbedecke die Konzentration bewirkt (*D. R. P.* 122267; *Z. angew. Ch.* 1901, 855). Wegen des hohen Brennstoffverbrauchs einerseits und der guten Ausbildung der Heißluftkonzentrationen andererseits fand der Radiator keine weitere Verbreitung.

Durch eine Kombination der KESSLER-Konzentration mit nach

dem Prinzip der GAILLARD-Apparate (s. u.) konstruierten Einrichtungen erstrebt PETERSEN im *D. R. P.* 302534 Verbesserungen durch Verwendung der bei der Konzentration entstehenden feuchten Abgase in den Bleikammern an Stelle anderweitiger Wasserzuführung.

b) Verstäubung der Säure. Ein darauf beruhendes Verfahren wurde von GAILLARD in sehr vollkommener Weise ausgebildet (*D. R. P.* 192555). In einem mit sorgfältig zusammenge kitteten Volviclavaringen ausgelegten bleiummantelten Turm ohne jede Füllung läßt er einen Sprühregen der dünnen Säure dem von unten nach oben steigenden heißen Gasstrom sich entgegenbewegen (Abb. 135).

Der Generator *G*, welcher auch durch andere Typen ersetzt werden kann, wird so betrieben, daß klares Gas in den mit Volviclavaringen ausgesetzten, mit Bleiblech ummantelten Konzentrations-turm *A* hineinbrennt. Die Ausmauerung wird aus Ringsegmenten hergestellt, deren aneinanderstoßende Seiten Längsrinnen besitzen, welche mit einem Kitt aus Wasserglas und Volviclava gefüllt werden, so daß ein lückenloses, innig zusammenhaftendes Gefüge entsteht. Durch verbleite Eisenreifen werden die Lavaringe zusammengehalten. Der Turm besitzt eine Höhe von 15 m und einen lichten Durchmesser von unten 1,7, oben 2,0 m. Von der Decke aus wird durch eine Düse *C* die Säure dem Gasstrom entgegengestäubt. Der Boden des Turmes ist durch eine 40 cm hohe Schüssel *B* mit 12 Ausläufen für die einen hydraulischen Verschluß herstellende heiße Säure gebildet. Die Säure wird durch eine 80 m lange, in den Boden der Schüssel eingelegte Bleirohrschlange abgekühlt. Die heißen, noch mit

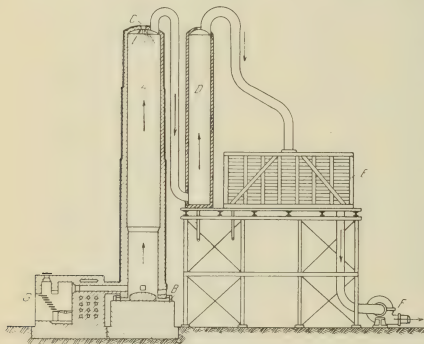


Abb. 135. GAILLARD-Konzentration.

Schwefelsäuredämpfen beladenen Gase gelangen mit einer Temperatur von 100–200° durch ein Volviclava- oder Steinzeugrohr (500 mm lichter Durchmesser) nach dem kleinen, gleichfalls leeren Turm *D* (1,3 m lichter Durchmesser), der mit Bodenabfluß für die sich in ihm kondensierende Säure (meist 57° Bé, 73% H_2SO_4) versehen ist. Der letzte Rest der Säurenebel wird durch ein Koksfilter *E*, welches ähnlich wie das bei den KESSLER-Konzentrationen beschriebene konstruiert ist, und an welches sich, wie dort ein Ventilator anschließt, zurückgehalten.

Ein anderes Prinzip der Verstäubung wendet SKOGLUND an (*D. R. P.* 310293), welcher in einer mit säurebeständigem Material ausgemauerten Pfanne von unten nach oben unter Druck stehende heiße Gase durch derart angeordnete Düsen bläst, daß eine Verstäubung der Säure eintritt und sie als Regen wieder zurückfällt. Gleichzeitig wird ein heißer Luftstrom horizontal über die Säure hinweggeführt.

IV. Konzentration im Vakuum.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Konzentration von Schwefelsäure im Vakuum vorzunehmen (*D. R. P.* 118880, 166557 u. a.). Tatsächliche Verwendung findet die Vakuumkonzentration jedoch nur in der Mineralölindustrie bei der Verarbeitung von Abfallsäuren (Säureteer). Man benutzt gußeiserne Retorten. Durch das Vakuum vermeidet man infolge der niedrigen, dabei zur Anwendung kommenden Temperatur die beim Eindampfen an der Luft eintretende Reduktion der Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd dort, wo die Verwendung dieses letzteren zur Schwefelsäurefabrikation nicht möglich ist. Durch dieses Eindampfen im Vakuum läßt sich eine Schwefelsäure von 66° Bé. erhalten, wobei der größte Teil der organischen Substanzen meist in eine kohlige, leicht durch Sandfiltration entfernbare Masse übergeht und nur ein Verlust von einigen Prozent Schwefeldioxyd eintritt.

Für verdünnte Schwefelsäure empfiehlt die FRANKFURTER MASCHINENBAU A.-G. ihr Zirkulationssystem mit in einen rechtwinkligen Abzweig des Hauptkörpers eingeleiteten, im Ölbad erhitzten Bleirohrheizschlangen (*Z. ch. App.* 1919, 67). Konzentration von Schwefelsäure mit warmen nitrosen Gasen s. *D. R. P.* 319115.

V. Herstellung von Monohydrat durch Ausfrieren.

Durch Ausfrieren von Schwefelsäure aus 97%iger Schwefelsäure stellt LUNGE Monohydrat her (*D. R. P.* 24402), ein Verfahren, welches, ehe dieser Körper durch das Kontaktverfahren gewonnen wurde, fabrikatorische Verwendung fand. (Näheres s. LUNGE, Handbuch 1201.)

Vor dem Kriege war allgemein die Ansicht verbreitet, daß Säure von 66° Bé. (s. S. 267) vorteilhafter nach dem Kontaktverfahren als nach dem Kammerverfahren herzustellen sei, ganz besonders unter der Voraussetzung, daß auch in der Kontaktanlage gewonnenes Schwefelsäureanhydrid mit einer im Kammerverfahren hergestellten und dann auf 60° Bé. (78% H_2SO_4) (im Glover) konz. Schwefelsäure gemischt wurde (gleiche Teile von 60° Bé. Säure und SO_3 geben etwa 2 Tl. 66° Bé. Säure). Trotzdem wurde der weitaus größte Teil der 66° Bé. Säure durch Konzentration von Kammersäure gewonnen, und selbst die größeren Werke, die sowohl über eigene Kammersysteme wie über Kontaktanlagen verfügten und großen regelmäßigen Absatz in konz. hochgradiger Säure hatten, besaßen ausgedehnte Konzentrationsanlagen. Bei Kriegsbeginn trat, namentlich infolge der ungeheuren Erhöhung des Platinpreises, der Bau von Anhydridanlagen gegen den von Konzentrationssystemen in den Hintergrund. Es entstanden nur noch einige wenige des ersteren, während diese letzteren zu Hunderten aufgestellt wurden. Ein großer Teil derselben konzentrierte zwar die vom Nitrieren stammenden schwachen Säuren der Sprengstofffabriken; doch wurde auch ein sehr erheblicher Teil von Kammersäure gerade von solchen Fabriken direkt konzentriert, die Kontaktanlagen besaßen.

Viele der im Krieg entstandenen Konzentrationsanlagen für Abfallsäure sind nach Kriegsbeendigung wieder eingegangen, da der eigene Bedarf an *konz.* Säure auf die früheren normalen Verhältnisse zurückging. Nur die frachtlich günstig gelegenen Werke werden den Betrieb noch einige Zeit dadurch aufrechterhalten können, daß sie, falls sie keine eigene Kammeranlage besitzen, die Konzentrierung von Kammer-säure fremder Werke übernehmen.

Aus vorstehenden Betrachtungen ergibt sich, daß für die Wahl zwischen dem Bau von Kammersystem oder Kontaktsystem immer allgemeine wirtschaftliche Verhältnisse maßgebend sind. Zunächst muß dafür die Feststellung grundlegend sein, ob tatsächlich mit dauernd festem Absatz an höchst *konz.* Säure zu rechnen ist. Weiter sind die Anlage- und Gesteungskosten der sorgfältigsten Prüfung zu unterziehen. Diese werden für verschiedene Herstellungsgebiete verschieden sein, umso-mehr, als da, wo der Schwefel und die Röstkosten hoch zu bewerten sind, die Frage des Schwefelausbringens, das beim Kontaktverfahren immer geringer als beim Kammer-verfahren ist, eine wesentliche Rolle spielt. Es besteht also trotz der Vervollkommenung des Kontaktverfahrens ein hervorragendes Interesse an der Ausbildung der Kon-zentrationsverfahren für 66° *Bé.* Säure.

Justus Wolff.

Kontaktverfahren. Während das Bleikammerverfahren zunächst eine stark wasserhaltige Säure liefert, deren nachträgliche Konzentration durch Eindampfen höchstens zu einer etwa 98%igen Säure führt, wird nach dem Kontaktverfahren direkt Schwefeltrioxyd gewonnen, welches je nach dem Grade seiner Bindung an Wasser die rauchenden Schwefelsäuren (Oleum) bzw. Monohydrat (100% ige Schwefel-säure) oder *konz.* Schwefelsäure entstehen läßt.

Geschichtliches. Die Fabrikation von rauchender Schwefelsäure (bzw. Schwefelsäureanhydrid) vor Einführung der Kontaktverfahren. Die rauchende Schwefelsäure oder das Oleum (eine Mischung von Pyroschwefelsäure und Schwefelsäure-monohydrat bzw. Schwefelsäureanhydrid) ist wahrscheinlich jene Form der Schwefel-säure, in der diese (als Oleum vitrioli, auch als römischer Vitriolgeist bezeichnet) zuerst hergestellt worden ist. Die Darstellung dieses Produkts ist im 18. Jahrhundert im Harz schon in größerem Maßstabe durchgeführt worden; die dortigen Fabriken bestanden bis zum Jahre 1858. (Der früher allgerrein gebräuchliche Name Nord-häuser Vitriolöl soll auf ein zu Nordhausen in Sachsen bestandenes Verkaufslager der Oleumfabrikanten zurückzuführen sein.) Auch in England hatte die Fabri-kation vorübergehend (von 1720 ab) Fuß gefaßt. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts soll diese Industrie vom Harz nach Böhmen gekommen sein, während nach einer andern Angabe die Erzeugung des Vitriolöls zuerst in Böhmen erfolgt sein soll und schon im Jahre 1526 die Pilsner Schwefelsäurewerke erwähnt werden. Durch den 30jährigen Krieg soll die Oleumindustrie vernichtet und erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts wieder aufgenommen worden sein. Sichergestellt ist, daß in Groß-Lukavic schon im Jahre 1778 durch den Bergverwalter JOHANN CZISCHEK Oleum gebrannt wurde. Im Jahre 1792 wurde die Fabrikation zu Silberbach bei Graslitz durch JOHANN DAVID STARCK aufgenommen und nach und nach in einer größeren Anzahl von Werken (besonders im Pilsner Kreis und im Egertal) durchgeführt, so daß schließlich die STARCKschen Werke für diesen Industriezweig gleichsam ein Monopol hatten.

Das Ausgangsmaterial für die Oleumfabrikation in Böhmen bildete der dort vorkommende Alaun- oder Vitriolschiefer. Die Fabrikation zerfiel in 3 Operationen: 1. Darstellung des Vitriolsteins, 2. Oleumbrennerei und 3. Caput-mortuum-Erzeugung.

Der Vitriolschiefer enthält Pyrit und Schwefeleisen neben Kieselsäure, geringen Mengen Tonerde, Eisenoxyd, Kohle, Kalk und Magnesia. Das Erz wurde der Einwirkung von Wasser und

Luft ausgesetzt; bei der stattfindenden Verwitterung entstanden aus den Eisensulfiden Ferro- und später Ferrisulfat, daneben auch etwas Aluminiumsulfat. Die entstehenden löslichen Salze wurden durch Wasser ausgelaugt, die braunen Laugen durch Luftzutritt noch weiter oxydiert und dann in den Sudhütten bis zur Sirupdicke eingedampft, so daß nach dem Erstarren der rohe Vitriolstein oder Rohstein (mit noch viel Ferrosulfat und Krystallwasser) erhalten wurde. Dieser wurde dann in Flammöfen weiter erhitzt, um das Ferro- möglichst in Ferrisulfat überzuführen und das Wasser zu entfernen, wonach der calcinierte Vitriolstein erhalten wurde, der im wesentlichen wasserfreies Ferrisulfat, neben wenig Ferrosulfat und die Sulfate von Aluminium, Calcium und Magnesium enthielt und nun in die Oleumhütte gelangte.

Die Oleumbrennerei wurde in Galeerenöfen durchgeführt. Der zerkleinerte calcinierte Vitriolstein wurde in aus Ton hergestellte Kolben gebracht; die Beschickung eines Kolbens betrug durchschnittlich $\frac{3}{4}$ kg, ein Galeerenofen faßte etwa 300 Kolben. Die bei der Destillation fortgehenden Gase und Dämpfe wurden in ebenfalls aus gebranntem Ton bestehende Vorlagen geführt, die mit reinem (Regen-) Wasser oder mit englischer Schwefelsäure beschickt wurden. Bei Anwendung von Wasser war ein 4–5maliger Brand mit ebensooft erneuerter Kolbenfüllung, bei Beschickung der Vorlagen mit 60grädiger Schwefelsäure ein 3–4maliger Brand notwendig, um Oleum mit 80° B ϵ . herzustellen. Der Destillationsrückstand wurde (nach entsprechender Behandlung) als Caput mortuum, Colcothar, Engel- oder Englischrot in verschiedenen Farbennuancen in den Handel gebracht. Die Fabrikation von Oleum aus Vitriolstein hatte nach Einführung des Kontaktverfahrens (vgl. unten) ihre Bedeutung immer mehr verloren, und im Jahre 1900 ist sie (in Böhmen) ganz eingestellt worden.

Bei der Herstellung von Oleum aus Vitriolstein kommt die Eigenschaft des Ferrisulfats in Betracht, schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur sich unter Abspaltung von Schwefeltrioxyd gemäß $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$ zu zersetzen, wobei SO_3 noch nicht wesentlich in SO_2 und O zerfällt. Man hat sich wiederholt bemüht, die Herstellung von Oleum durch Zersetzung von Ferrisulfat unabhängig vom Vorkommen des Vitriolschiefers durchzuführen, indem man Eisenoxyd mit Schwefelsäure erhitzte und das gebildete Ferrisulfat bei höherer Temperatur zersetzte (vgl. auch CL. WINKLER, D. 218, 128, [1875]). Doch sind diese Vorschläge für die Praxis ohne Bedeutung geblieben. Verfahren, Schwefeltrioxyd durch Zersetzung von Pyrosulfaten bei höherer Temperatur gemäß $Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$ zu gewinnen, wobei das im Rückstand verbleibende Natriumsulfat wieder zur Herstellung von Pyrosulfat verwendet werden konnte, wurden z. B. von PRELIER (1847) und WALLACE (1876) vorgeschlagen. Ein solches Verfahren zur Fabrikation von rauchender Schwefelsäure wurde von A. CLEMM in der Fabrik von ZIMMER in Mannheim, von 1877 an, einige Zeit hindurch ausgeführt und damit zum erstenmal das Monopol der STARCKschen Werke durchbrochen. Auch ein im Jahre 1881 von WOLTERS patentiertes Verfahren, Pyrosulfat mit Schwefelsäuremonohydrat gemäß $Na_2S_2O_7 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + SO_3$ zu zersetzen, wurde in einigen Fabriken (z. B. in der chemischen Fabrik EINERGRABEN von 1884 bis 1889) durchgeführt. Über neuere Vorschläge, aus technischem Bisulfat Schwefelsäure (und Natriumsulfat) herzustellen, vgl. Bd. VIII, 462.

Die geschichtliche Entwicklung der Kontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid bzw. rauchender und englischer Schwefelsäure. Bis vor etwa 30 Jahren wurde die gewöhnliche (englische) Schwefelsäure ausschließlich nach dem Bleikammerverfahren hergestellt, und erst im Jahre 1898 wurde durch die Veröffentlichung der betreffenden D. R. P. weiteren Kreisen bekannt, daß diesem alten Verfahren durch die Kontaktverfahren ein Konkurrent entstanden war, der voraussichtlich eine Umwälzung in der Schwefelsäureindustrie hervorrufen wird. Wohl ist bisher nicht, wie man anfangs glaubte, der Bleikammerprozeß durch die Kontaktverfahren verdrängt worden (vgl. z. B. CL. WINKLER, Z. angew. Ch. 13, 739 [1900] und WITT, Weltausstellung zu Paris 1900, Sammelausstellung der Deutschen Chemischen Industrie, S. 17), sondern steht heute, gerade infolge des Wettbewerbes mit den Kontaktverfahren vielfach verbessert, auch in zahlreichen Neuanlagen in Betrieb. Doch werden auch die Kontaktverfahren in den meisten Industrieländern nicht nur für die Herstellung von rauchender Schwefelsäure (sowie Schwefelsäuremonohydrat und Schwefelsäureanhydrid), die ausschließlich nach diesen Verfahren hergestellt werden, sondern auch neben dem Bleikammerprozeß für die Herstellung von hochkonzentrierter (englischer) Schwefelsäure angewendet (vgl. auch S. 279 ff.). Nach einer Angabe von ZIEREN (Ch. Ztg. 44, 104 [1920]) soll das Kontaktverfahren auch bei Erzeugung von 60grädiger Säure das Kammerverfahren bereits überholt haben.

Als Erfinder der Kontaktverfahren zur Fabrikation von Schwefelsäure gilt der Essigfabrikant PEREGRINE PHILLIPS JUN. aus Bristol, der in dem E. P. 6096 vom 21. März 1831 eine augenblickliche Vereinigung von schwefligsaurem Gas und Luftsauerstoff, wodurch der Salpeter und die Bleikammern erspart werden sollen, hervorbringen

will, indem das Gasgemisch durch eine glühende (am besten zu starker Gelbglut in einem Ofen erhitzte) Röhre aus Porzellan gesaugt werden soll, worin sich Platin in feinverteilterm Zustande befindet. Das SO_2 -Luftgemisch soll dabei durch die Verbrennung von Schwefel, Pyrit oder anderen Metallsulfiden mit überschüssiger Luft gewonnen werden. Über Einzelheiten der Erfindung von PHILLIPS vgl. auch WINTERER (*Z. angew. Ch.* 18, 1512 [1905]). (Der Entdecker der katalytischen Wirkung des Platins überhaupt war HUMPHREY DAVY [1817].)

Die Versuche von PHILLIPS wurden bald nach der Veröffentlichung des englischen Patents in Deutschland wiederholt (MAGNUS, DÖBEREINER 1832) bestätigt. Ein belgischer Chemiker, SCHNEIDER, soll dann, wie zuerst 1848 bekannt geworden war, in einem Versuchsapparat Schwefelsäure nach einem Kontaktverfahren hergestellt haben, wobei als Kontaksubstanz ein besonders zubereiteter, wahrscheinlich platinierter Bimsstein verwendet wurde. Doch ist ein tatsächlicher Erfolg seines Verfahrens nie bekannt geworden. Die Anwendung von Platinasbest wurde zuerst von J. T. JULLION (*E. P.* 11425) im Jahre 1846 für verschiedene pneumatische Reaktionen vorgeschlagen; seine Verwendung für die Schwefelsäuredarstellung ist in *E. P.* von PETRIE (1852) und THORNTWHAITE (1854) angegeben worden, während PIRIA (1855) die Anwendung von platinierterm Bimsstein empfohlen hatte. Eine zweite Periode in der geschichtlichen Entwicklung der Kontaktverfahren wurde durch Beobachtungen eingeleitet, wonach, ähnlich wie Platin, auch andere Substanzen die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff begünstigen. Hierher gehört ein von R. LAMING (1848) gemachter Vorschlag, einen in bestimmter Weise vorbehandelten, mit etwa 1% Braunstein versetzten Bimsstein und nach einer Angabe von M. C. BLONDEAU (1849) einen eisenhaltigen tonigen Sand als Kontaksubstanz zu verwenden.

Von weit größerer Bedeutung waren aber die Versuche von F. WÖHLER und MAHLA (*A.* 81, 255 [1852]), wonach die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch die erhitzten Oxyde des Kupfers, Eisens und Chroms bewirkt werden konnte und daß besonders ein durch Fällung bereitetes Gemenge von Kupfer- und Chromoxyd wirksam sein soll. Erwähnenswert ist ihre Angabe, daß die Schwefelsäurebildung in solcher Menge vor sich geht, „daß es aussieht, als müsse man von diesem Verhalten praktisch Anwendung machen können“. Diese Beobachtungen gaben auch Veranlassung zu verschiedenen Versuchen in der Praxis, z. B. in den Hütten zu Ocker, ohne daß diese zu einem praktischen Erfolge geführt hätten. WÖHLER und MAHLA gaben auch schon eine Erklärung für die katalytische Wirkung des Eisenoxys und Kupferoxys (vgl. S. 290) an und wiesen auch darauf hin, daß ein Wassergehalt der Gase für die SO_3 -Bildung nicht erforderlich ist.

In einem *E. P.* beschrieb bald darauf (1853) ROBB die Darstellung von Schwefelsäure aus Röstgasen aus Schwefelkies mit Anwendung von Eisenoxyd in Form von Kiesabbränden. In einem zweiten, im gleichen Jahre veröffentlichten Patent wurden auch andere Substanzen, wie Manganoxys, als Kontaktmaterial erwähnt. Auch in dem erwähnten Patent von THORNTWHAITE (1854), ebenso von TRUEMANN (1854), wird neben anderen Metalloxyden auch Eisenoxyd für diesen Zweck erwähnt. Hier sei auch darauf hingewiesen, daß die katalytische Wirkung des Eisenoxys für das Auftreten von Schwefeltrioxyd im Röstgas aus Schwefelkies von Bedeutung ist, worüber schon frühzeitig Beobachtungen, wie von PLATTNER (1856) und von SCHEURER-KESTNER (1875), gemacht worden sind. Vgl. auch LUNGE (*Z. angew. Ch.* 13, 80 [1900]) und über die Anwendung von Eisenoxyd in Form von Kiesabbrand als Kontaktmaterial bei dem Verfahren des VEREINS CHEMISCHER FABRIKEN zu Mannheim (S. 308).

Von den älteren Vorschlägen, außer Platin andere Kontaksubstancen zu verwenden, sei noch der von H. DEACON (1871) erwähnt, die katalytische Wirkung von Kupfersalzen, die er für die Darstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff und Luft schon früher mit Erfolg benutzt hatte (vgl. Bd. III, 390), auch für die Darstellung von Schwefelsäure auszunutzen. Hatte auch dieser Vorschlag keinen Erfolg, so ist doch die von DEACON gemachte Beobachtung, daß die Reaktion günstiger vor sich geht, wenn in dem Gas ein Überschuß von Luft oder Sauerstoff vorhanden ist, von Wichtigkeit.

Die bisher erwähnten Vorschläge zur Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff verfolgten hauptsächlich den Zweck, das Bleikammerverfahren durch die Verminderung der Anlagekosten und durch den Wegfall der Kosten für den Salpeter durch ein billigeres Darstellungsverfahren zu ersetzen. Es handelte sich damals wohl nur um die Herstellung der gewöhnlichen (englischen) Schwefelsäure, weil noch kein großer Bedarf an Oleum vorhanden war. Erst durch die Einführung der synthetischen Herstellung des Alizarins (s. Bd. I, 193) in die Technik (1872) und später anderer Farbstoffe, für welche Sulfonsäuren als Zwischenprodukte mit Verwendung von rauchender Schwefelsäure hergestellt werden mußten, stieg die Nachfrage für Oleum, dessen Erzeugung fast ausschließlich von den STARCKschen Fabriken betrieben worden ist, derart, daß ein Anreiz zur Auffindung eines technisch und wirtschaftlich überlegenen Verfahrens gegeben war. In dieser Richtung, also für die Herstellung von rauchender Schwefelsäure, war auch dem Kontaktverfahren der erste praktische und nachhaltige Erfolg beschieden.

Eine im Oktober 1875 veröffentlichte Abhandlung von CL. WINKLER (*Dingler* 218, 128 [1875]) brachte die Mitteilung über ein derartiges Verfahren, welches in kurzer Zeit die Monopolstellung der STARCKschen Werke beseitigte. Das von WINKLER angegebene, zunächst nur für die Herstellung von Oleum verwendete Kontaktverfahren war aber in der Folge nicht nur hierfür, sondern auch für die Fabrikation der gewöhnlichen Schwefelsäure von grundlegender Bedeutung geworden, indem die Bestrebungen zur Verbesserung der ursprünglichen WINKLERSchen Arbeitsweise zu der Ausgestaltung der Kontaktverfahren für deren spätere Anwendung zur Herstellung der gewöhnlichen Schwefelsäure führten.

Fast gleichzeitig mit WINKLER wurde von W. S. SQUIRE (*E. P.* 3278 [18. Sept. 1875], veröffentlicht 6 Monate später) ebenfalls die katalytische Darstellung von rauchender Schwefelsäure mitgeteilt. Dieses (gemeinschaftlich mit R. MESSEL) ausgearbeitete Verfahren geht merkwürdigerweise von dem gleichen, später als irrig erwiesenen Gedanken der günstigsten Gaszusammensetzung und der Art der Herstellung des Gasgemisches aus. Dieses sollte gerade die für die vollständige Oxydation des Schwefeldioxyds ausreichende Sauerstoffmenge enthalten und durch Erhitzen von Schwefelsäure auf hohe Temperatur hergestellt werden. Beim Durchleiten des so (nach Entfernung des Wassers) erhaltenen Gasgemisches ($2\text{SO}_2 + \text{O}_2$) durch ein mit platinierter Bimsstein beschicktes, auf Dunkelrotglut erhitztes Rohr erhielten sie aus 100 Tl. starker Schwefelsäure fast 70 Tl. Schwefelsäureanhydrid. (Näheres hierüber vgl. LUNGE, Schwefelsäurefabrikation, 1916, S. 1264 ff.) Als besonderer Vorteil dieser Art der Herstellung des Gasgemisches wurde angegeben, daß eine Verringerung der Wirksamkeit des Katalysators durch Anhäufung der Verunreinigungen der Gase hierbei in Wegfall kommt. Das Verfahren von SQUIRE und MESSEL kam in der Fabrik der Firma CHAPMAN MESSEL & Co., Silvertown bei London, zur praktischen Ausführung. Es wurde später (1881) auch in der Fabrik von SCHEURER-KESTNER, Thann, in einer neuen, ebenfalls von SQUIRE (1879) vorgeschlagenen Ausführungsform eingeführt. Darnach wurde das durch Verbrennen von Schwefel erzeugte Schwefeldioxyd in Wasser unter 4 Atm. Druck verdichtet, aus der Lösung durch Wasserdampf in reinem Zustand ausgetrieben, mit der berechneten Luftmenge vermischt und durch mit Platinasbest beschickte Kontaktöfen hindurchgeleitet; das gebildete Schwefeltrioxyd wurde in mit konz. Schwefelsäure berieselten Türmen zur Absorption gebracht. Dieses Verfahren wurde später auch in Silvertown selbst eingeführt, wo man dann in der Folge zur Anwendung von Kiesofengasen übergegangen ist.

WINKLER, der in seiner Abhandlung auf die Mängel des auf den STARCKschen Werken betriebenen Verfahrens (besonders auf die bei diesem erforderliche Destillation in Kolben mit nicht mehr als 1 kg Vitriolstein) hingewiesen hatte, versuchte anfangs unter andern (vgl. S. 281), die Zersetzung des Vitriolsteins in größeren Mengen und ohne Rücksicht auf den Zerfall des Schwefeldioxyds durchzuführen und die fortgehenden Gase zwecks Vereinigung des Schwefeldioxyds und Sauerstoffs zu Schwefeltrioxyd über überhitzten Platinasbest zu leiten. Später ging er dazu über, an Stelle von Vitriolstein Schwefelsäure bei Glühhitze zu zersetzen nach dem von DEVILLE und DEBRAY (vgl. *Dingler* 159, 50 [1861]) für die technische Gewinnung von Sauerstoff vorgeschlagenen Verfahren. Das nach Entfernung des Wasserdampfes verbleibende Gemenge von Schwefeldioxyd und Sauerstoff wurde nun über erhitzten Platinasbest geleitet. Die Anwendung des so erhaltenen, stöchiometrisch zusammengesetzten Gemisches (von $2\text{SO}_2 + \text{O}_2$) empfahl sich, weil nach WINKLERS Versuchen die Anhydridbildung durch das Vorhandensein anderer indifferenten Gase außerordentlich beeinflusst wird, „da, indem sie einfach als Verdünnungsmittel wirken, die Neigung der schwefligen Säure, Sauerstoff aufzunehmen, abschwächen“.

Mit Verwendung eines Gemisches von reinem Schwefeldioxyd und reinem Sauerstoff wurden nämlich 73,3%, mit einem Gemisch von reinem Schwefeldioxyd und Luft 47,4% und mit einem 4–5% SO_2 enthaltenden Gas, das durch Verbrennen von Schwefel im Luftstrom erhalten wurde, 11,5% des angewendeten SO_2 in Anhydrid übergeführt. WINKLER zog aus diesen Versuchsergebnissen den Schluß, daß auch Sauerstoff und Schwefeldioxyd, soweit sie nicht in dem zur Schwefelsäurebildung erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis nebeneinander vorhanden sind, als Verdünnungsmittel wirken und die Umsetzung herabsetzen, also nur ein stöchiometrisches Gemisch möglichst vollkommen in Anhydrid übergeführt werden kann. Ein derart zusammengesetztes Gemisch erhielt er eben durch Zersetzung von englischer Schwefelsäure, so daß der Prozeß „auf eine indirekte Überführung der hydratischen Schwefelsäure in wasserfreie hinauslief“. WINKLER suchte später (*Dingler* 223, 409 [1877]) einen Einwand von DEBRAY (1876) gegen die technische Durchführbarkeit des Verfahrens der Zersetzung von Schwefelsäure zu entkräften und wies darauf hin, daß die BASF, Ludwigshafen, und ebenso MAJERT & Co., Schlebusch, sein Verfahren bereits durchführen. Es war auch schon – vgl. WINKLER (*Z. angew. Ch.* 13, 738 [1900]) – im Jahre 1876 auf der MULDERNEN HÜTTE zu Freiberg im Versuchs-betrieb und einige Zeit darauf bei der RHENANIA in Stolberg in Anwendung. Über die Entwicklung des Verfahrens auf der MULDERNEN HÜTTE hat WINKLER später (vgl. LUNGE, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, 1903, 3. Aufl., S. 982) nähere Mitteilungen gemacht. Darnach begann dort die erste Übertragung seiner (1875) veröffentlichten Versuche in größerem Maßstab im Dezember 1876. Im März 1878 teilte WINKLER dem kgl. Oberhüttenamt mit, daß ihm, was nach früheren Versuchen unmöglich erschien, die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus einem Gemenge von Schwefeldioxyd und Luft nunmehr gelungen sei. Die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus Kiesofengasen entwickelte sich dann dort nach Überwindung von mancherlei Schwierigkeiten zu einer ständigen Fabrikation (im Dezember 1879), und im Oktober 1881 wurde eine größere Neuanlage in Betrieb gesetzt, wobei auch schon zwecks Entfernung der letzten Spuren des Kontaktsubstanz schädigenden Flugstaubs eine Filtration der Röstgase über gekremelte Baumwolle erfolgte. Im ersten Jahr-

zehnt des Betriebs wurde bei Anwendung von 7–7,5%igem Röstgas nur eine Vereinigung von annähernd 50% erzielt, wobei das Restgas mit etwa 4% Schwefeldioxyd in die Bleikammer geleitet wurde. Man beobachtete aber schon damals, daß beim Durchleiten des 4%igen Gases durch einen zweiten Kontaktofen das Endgas nur 0,2% Schwefeldioxyd enthielt, demnach die gesamte Umsetzung 97% betrug. Später (1889) stellte man fest, daß man bei Anwendung von 6% Schwefeldioxyd enthaltendem (also sauerstoffreicherem) Röstgas schon bei einmaligem Durchgang durch den Platinkontakt eine Umsetzung von 85–90% erzielen konnte.

Daß das ursprüngliche WINKLERSCHE Verfahren, ausgehend von englischer Schwefelsäure, die schließlich auch nur unvollständig in Anhydrid bzw. Oleum umgewandelt werden konnte, damals doch geeignet war, das Monopol der STARCKschen Werke für die Darstellung von Oleum zu beseitigen, wird klar, wenn man die zu jener Zeit herrschenden Preisverhältnisse der Produkte betrachtet. Bis zum Jahre 1880 kosteten – vgl. C. GLASER, Nekrolog für HEINRICH BRUNCK (*B. 46*, 375 [1913]) – 100 kg 66grädige Schwefelsäure etwa 5,5 M., Schwefelsäuremonohydrat etwa 20 M., 50% SO_2 enthaltendes Oleum der Firma STARCK in Prag etwa 70 M. – Vgl. auch die Angaben von E. JACOB, der in Kreuznach nach dem WINKLERSchen Verfahren arbeitete, über die Ausbeuteverhältnisse und die Betriebskosten des Verfahrens in LUNGES Handbuch, 1916, S. 1269.

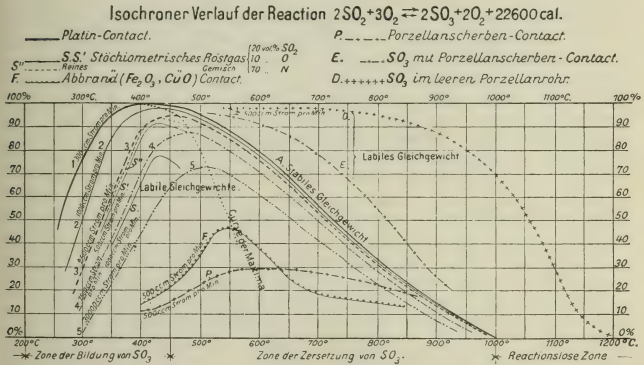
Die Verdienste WINKLERS, die Einführung des Kontaktverfahrens in den Großbetrieb und die durch die Bekanntmachung seiner ersten Versuche angeregte weitere Ausbildung des Prozesses für die Fabrikation von rauchender Schwefelsäure, sind wohl unbestritten, wenn auch das im Prinzip gleiche Verfahren, gleichzeitig und unabhängig von ihm, von SQUIRE und MESSEL angegeben und durchgeführt worden ist.

Von JACOB in Kreuznach (vgl. oben) hatten (1882) die *M. L. B.* das Verfahren übernommen. Im Jahre 1886 ging JACOB selbst zur Verwendung von Kiesröstgasen und 1887 von Rohschwefelgasen (wodurch die Reinigung der Gase umgangen wurde) über. Die *BASF*, die seit 1875 das ursprüngliche WINKLERSCHE Verfahren ausgeführt hatte, ging 1887 zu dem von SCHRÖDER und HANISCH (*D. R. P.* 42215; *E. P.* 9188) für die Herstellung von Oleum angegebenen Verfahren über, gemäß welchem aus Kiesröstgasen zunächst reines Schwefeldioxyd hergestellt wurde (vgl. S. 292), das mit Luft in bestimmtem Verhältnis gemischt (am geeignetsten ein Gemisch aus 25% SO_2 und 75% Luft), bei dunkler Rotglut unter Druck (2–3 *Atm.*) in einem Apparat besonderer Konstruktion über Platinasbest geleitet wurde. Die erste Angabe über die Anwendung von Kiesofengasen dürfte von RATH (*D. R. P.* 22118 [1883]) gemacht worden sein, ohne daß seine dort beschriebene Arbeitsweise einen praktischen Erfolg hatte. In der *BASF* wurden die ersten Versuche mit Kiesofenröstgasen im Jahre 1881 durchgeführt (vgl. LUNGE, Handbuch, 3. Aufl., S. 935), später von L. KNIETSCHE und JACOBSEN (unter der Direktion von H. BRUNCK) fortgesetzt, deren jahrelangen Bemühungen es schließlich nach Überwindung vieler Schwierigkeiten gelang, eine derartige Umsetzung zu ermöglichen, daß das Verfahren für die Herstellung von konz. Schwefelsäure anwendbar wurde. Über den technischen und wirtschaftlichen Zusammenhang des Kontaktverfahrens der *BASF* mit der Gewinnung des künstlichen Indigos (Wiedergewinnung der konz. Schwefelsäure aus dem bei der Oxydation des Naphthalins zu Phthalsäure entstehenden Schwefeldioxyd) vgl. H. BRUNCK (*B. 33*, Sonderheft, S. 81 [1900]) und LEPSIUS (*B. 41*, Sonderheft, S. 77 [1918]), s. auch Bd. VI, 496.

Die ersten Mitteilungen über das bereits längere Zeit in Betrieb gestandene Verfahren der *BASF* erfolgten durch die Bekanntmachung der betreffenden deutschen Patente (vgl. S. 292) und besonders durch einen Vortrag von KNIETSCHE (*B. 34*, 4079 ff. [1901]; *Ch. Ind.* 25, 6, 34, 56 [1902]). Die von KNIETSCHE durchgeführten Untersuchungen ergaben zunächst, daß bei stark verdünntem Schwefeldioxyd kein ungünstiger Einfluß des Luftüberschusses auf die Umsetzung zu Schwefeltrioxyd zu beobachten war, sondern daß sich diese sogar in dem Maße steigerte, als durch die Verdünnung das relative Verhältnis zwischen Sauerstoff und Schwefeldioxyd zugunsten des Sauerstoffs verschoben wurde. Daraus folgte, daß die von WINKLER (1875) aus seinen Versuchen gefolgerte Ansicht nicht zutreffend war. Zu dem gleichen Ergebnis gelangte man auch bei Verwendung von Röstgasen; nur ergab sich dabei, daß bei längerem Gebrauch der Kontaktmasse deren Wirksamkeit auch bei weitgehender Reinigung der Röstgase nachließ und schließlich ganz erlosch. Als Ursache dieser Erscheinung konnte festgestellt werden, daß die vorgereinigten Röstgase noch äußerst geringe Mengen gewisser Substanzen, wie besonders Arsen, enthielten, die eine spezifische Giftwirkung auf den Katalysator ausübten. Die in den Gasen noch vorhandenen feinen Nebel von Schwefelsäure und unverbranntem Schwefel erwiesen sich als Träger von Arsentrioxyd, und erst nach mühevollen Versuchen gelang es schließlich, eine praktisch vollständige Reini-

gung zu erzielen. Durch die bei dem exothermen Vorgang der SO_3 -Bildung ein tretende Temperatursteigerung im Kontaktraum zerfällt das bereits gebildete Schwefeltrioxyd wieder in seine Komponenten. Durch ein geeignetes Kühlverfahren gelang es bei entsprechender Ableitung der Reaktionswärme, ein Temperaturoptimum im Kontaktapparat einzuhalten, wodurch bei ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit eine fast vollständige Umsetzung zu Schwefeltrioxyd erzielbar war. Über Einzelheiten vgl. S. 294.

Die Resultate der fundamentalen Arbeiten von KNIETSCH lassen sich am besten durch die von ihm gegebene Kurventafel veranschaulichen (Abb. 136).



Daraus ist ersichtlich, daß mit einem stöchiometrischen Gemisch von SO_2 und O (Kurve S') eine annähernd quantitative Umsetzung zu Schwefelsäureanhydrid nicht und mit einem nach stöchiometrischen Verhältnissen aus Schwefeldioxyd und Luft hergestellten Röstgas (Kurven S und S') selbst unter technisch kaum möglichen Bedingungen schwierig bis zu 91% zu erreichen ist (s. auch CL. WINKLERS Arbeiten, S. 283). Technisches Röstgas (7 Vol.-% SO_2 , 10 Vol.-% O, 83 Vol.-% N) zeigt, wie aus Kurve P ersichtlich, schon beim Durchleiten durch ein mit Porzellanscherben gefülltes Rohr eine geringe SO_3 -Bildung. Beschickt man das Porzellanrohr dagegen in geeigneter Weise mit Platinasbest, so erhält man, entsprechend verschiedenen Stromgeschwindigkeiten des Röstgases, die Reaktionskurven 1–5. Den Reaktionsverlauf eines mit Pyritabbrand gefüllten Rohres zeigt Kurve F. Durch Verbinden der höchsten, den besten Umsetzungen entsprechenden Punkte der Kurven erhält man eine Kurve der Maxima, welche auf der linken Seite asymptotisch nach dem theoretisch möglichen Umsatz von 100% hinstrebt, während die rechte Seite auf einen Punkt in der Nähe von 600° gerichtet ist. Die beim Durchleiten des Schwefelsäureanhydrids durch ein leeres Porzellanrohr bei Abwesenheit jeglichen Kontaktkörpers sich ergebende relativ hohe Beständigkeit des Schwefelsäureanhydrids bei den in Betracht kommenden Temperaturen ist aus Kurve D ersichtlich. Sie wird schon stark herabgemindert, wenn man eine Kontaktsubstanz, welche als solche nur sehr minderwertig ist, wie Porzellanstückchen, verwendet (Kurve E). Es liegt also im Falle der Kurve D ein labiles Gleichgewicht vor, welches sich beim Eintritt irgend einer Kontaktsubstanz der stabilen Gleichgewichtslage zu nähern sucht, wie dies die Lage der Kurve E für Porzellanscherbenkontaktmasse erkennen läßt. Die stabile Gleichgewichtslinie teilt das Temperaturgebiet in 2 Teile. Das Gebiet unterhalb 200° und oberhalb 900–1000° kann in technischem Sinne als reaktionslos bezeichnet werden; zwischen 200° und 450° vollzieht sich vorwiegend die Bildungsreaktion, während von da ab die Zersetzung des Schwefelsäureanhydrids mit sehr großer Reaktionsgeschwindigkeit zur Geltung kommt. Die Grenzlinie A muß von der Art des Kontaktmittels theoretisch und praktisch genommen unabhängig sein, woraus folgt, daß nur diejenigen Kontaktsubstanzen in Frage kommen, in einer Operation einen nahezu quantitativen Verlauf der Reaktion herbeizuführen, die bei den Temperaturen der Bildungszone, also unter etwa 450°, ihre höchste Wirksamkeit besitzen.

Um die Geschwindigkeit der Bildungsdauer klar ersichtlich zu machen, konstruierte KNIETSCHE in einer weiteren Kurventabelle den Verlauf bei verschiedener Zeitdauer insofern, indem er auf eine x-Achse die Zeitdauer, oder, was dasselbe ist, die Platinmenge, auf der y-Achse die Menge der in Schwefelsäureanhydrid übergeführten schwefligen Säure auftrug. Er erhielt so Kurven, aus denen unter anderm ersichtlich wird, welche Zeit oder welche Platinmenge bei einer bestimmten Temperatur zu einem bestimmten Umsatz erforderlich ist. Es läßt sich aus dieser Darstellung besonders deutlich erkennen, daß das erste Auftreten der Röstgase auf die Kontaktmasse zu heftiger Reaktion führen muß, welche ihren Ausdruck in dem mehr oder minder deutlich sichtbaren Erglühen der Platinkontaktmasse findet.

Literatur: G. LUNGE, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation und ihrer Nebenzweige. 4. Aufl. 1916, 1243 ff. — L. KNIETSCHE, Vortrag, gehalten am 19. Oktober 1901 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin. *B. 34*, 4079 [1901]; *Ch. Ind.* 25, 6, 34, 56 [1902]. — L. PIERRON, Über die Industrie der Schwefelsäure. Vortrag auf dem IV. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie am 25. Juli 1900 zu Paris (nach dem französischen Manuskript berichtet von H. DITZ, *Ch. Ind.* 23, 377 [1900]).

Theorie. Die von WINKLER aus seinen Versuchen (1875) gezogene Folgerung über die Zusammensetzung des anzuwendenden Gasgemisches war wohl (vgl. oben) von ihm selbst bald als irrtümlich erkannt und das stöchiometrisch zusammengesetzte Reaktionsgemisch durch Röstgase ersetzt worden. Da das abgeänderte Verfahren weiteren Kreisen nicht bekannt geworden war, so wurde erst durch KNIETSCHE (1901) die ursprüngliche irrtümliche Schlußfolgerung WINKLERS richtiggestellt.

Bald darnach wurde von O. SACKUR (*Z. Elektrochem.* 8, 77 [1902]) darauf hingewiesen, daß die WINKLERSCHEN (ursprünglichen) Schlußfolgerungen im Gegensatz zu den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts stehen. Für die umkehrbare Reaktion $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ gilt nach dem Massenwirkungsgesetz für eine bestimmte Temperatur die Gleichung $\frac{(\text{SO}_3)^2 \cdot \text{O}_2}{(\text{SO}_2)^2} = K$. Daraus ergibt sich, daß die Ausbeute an SO_3 , d. h. das Verhältnis der oxydierten Mengen von SO_2 zu der noch am Schluß vorhandenen, gemäß der Gleichung $\frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_2} = \sqrt{\frac{\text{O}_2}{K}}$ der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdruck

proportional ist, also mit steigender Konzentration des Sauerstoffs größer wird. Von W. OSTWALD (*Z. Elektrochem.* 8, 154 [1902]) wurde dann bemerkt, daß die Entwicklung des Kontaktverfahrens rascher fortgeschritten wäre, wenn die unrichtigen Angaben über die quantitativen Verhältnisse bei der Reaktion (zwischen SO_2 und O) früher der Kritik des Massenwirkungsgesetzes unterzogen worden wären. Vgl. auch WEGSCHEIDER (*Öst. Ch. Ztg.* 1902, 506; *Ch. Ztg.* 40, 684 [1916]), WINKLER (*Z. angew. Ch.* 18, 1655 [1905]) und LUNGE (Schwefelsäurefabrikation, 1916, 1267 ff.), welche letzterer den darin liegenden Vorwurf gegenüber den technischen Chemikern, die den Kontaktprozeß ausgearbeitet hatten, zurückweist. Die ursprüngliche Ausführungsform des Verfahrens von WINKLER ist von ihm selbst und dann auch von anderer Seite tatsächlich bald verlassen worden, ohne daß im Lauf von 25 Jahren von physikalisch-chemischer Seite das ursprüngliche, durch die Veröffentlichung (1875) bekanntgemachte Verfahren eine Kritik erfahren hätte. Diese setzte eben erst ein, nachdem KNIETSCHE (1901) den anfänglichen Irrtum WINKLERS richtiggestellt hatte. Nach J. BRODE (*Z. angew. Ch.* 15, 1086 [1902]) waren die für die Schwefeltrioxydherstellung in Betracht kommenden Gesetze früher nicht genügend bekannt, und ihre allgemeine Gültigkeit ist erst an diesem Prozeß selbst erkannt worden. Vgl. auch E. BAUR (Theorien der physikalischen Chemie, 1910, 46), der hinsichtlich der Schlußfolgerung WINKLERS bemerkt, daß die damalige Zeit eine gewisse theoretische Vorliebe für die Gewichtsverhältnisse, die von der Stöchiometrie vorgeschrieben werden, hatte.

WINKLER selbst hat in seiner späteren Veröffentlichung (1900) und in den Mitteilungen über die Entwicklung seines Verfahrens in Freiberg (in LUNGE, Schwefelsäurefabrikation, 1903, 3. Aufl., 982 ff.) nur die Tatsache vermerkt, daß ihm später die Darstellung von SO_3 aus einem Gemisch von SO_2 und Luft bzw. Röstgasen gelungen sei, ohne die damit in Gegensatz stehenden, zuerst veröffentlichten Versuchsergebnisse, die ihn zu dem Trugschluß führten, irgendwie aufzuklären. F. HABER (Thermodynamik technischer Gasreaktionen, 1905, 182 ff.) gelangte bei Erörterung dieser späteren Mitteilungen WINKLERS (1903) zu dem Schlusse, daß die dort erwähnten, mangelhaften ersten Erfolge an dem unrichtigen Mengenverhältnis nicht gelegen waren. Er weist darauf hin, daß die Temperatur den allererheblichsten Einfluß auf die Ausbeute ausübt, wogegen die Verdünnung der Gase die erreichbare Ausbeute im allgemeinen ziemlich wenig ändert, weil der Partialdruck des Sauerstoffs im Endgas, der allein in Frage kommt, nur mit seiner Wurzel seinen Einfluß übt. Wenn nach den WINKLERSCHEN Angaben eine Vermehrung des Luftgehalts, die den SO_2 -Gehalt von 7–7,5% auf 6% verminderte, die Ausbeute verdoppelte, so habe die Massenwirkung des Sauerstoffs dabei einen sehr unwesentlichen Einfluß ausgeübt. Der wahre Grund sei vielmehr in dem Umstand zu suchen, daß die Verdünnung der Gasmasse die Temperatur der Kontaktstelle niedriger werden ließ und damit der Gleichgewichtskonstante einen günstigeren Wert erteilte. (Als Stütze für diese Auffassung wurden auch die weiteren, S. 283 erwähnten Angaben WINKLERS herangezogen.)

Diese Bemerkungen HABERS beziehen sich aber nicht auf die ersten, im Jahre 1875 veröffentlichten Versuchsergebnisse WINKLERS. Nach diesen war aber gerade bei Anwendung eines SO_2 -Luftgemisches mit 4–5% SO_2 nur eine Umsetzung von 11,5%, mit einem Gasgemisch aus reinem SO_2 und Sauerstoff 73,3% Umsatz erzielt worden. Durch die freiwerdende Reaktionswärme sollte bei dem letzterwähnten Gasgemisch, gemäß den vorstehenden Darlegungen, die Temperatur

weit höher ansteigen und dadurch nicht höhere, sondern wesentlich niedrigere Ausbeuten erzielt worden sein als bei dem Gas mit 4–5% SO_2 . Man müßte hier, wenn man den Einfluß der Reaktionswärme auf den Umsetzungsgrad zur Erklärung der Versuchsergebnisse heranziehen will, annehmen, daß unter den damaligen Versuchsbedingungen das Temperaturoptimum bei dem Versuch mit dem 4–5%igen Gas bedeutend unterschritten war, während infolge der gesteigerten Reaktionswärme (bzw. verminderten Wärmeableitung) bei dem stöchiometrisch zusammengesetzten Gas die Temperatur sich dem Optimum genähert haben konnte. Vgl. auch K. ARNDT (Technische Anwendung der physikalischen Chemie, 1907, 91), der vermutet, daß WINKLER die Gase zu rasch über die Kontaksubstanz geleitet hat und so das Gleichgewicht wenigstens mit den verdünnten Mischungen nicht erreichte. (ARNDT bezieht sich auf die im Jahre 1875 veröffentlichten Versuche WINKLERS, so daß seine Ansicht mit der HABERS, der die später (1903) veröffentlichten Betriebsergebnisse erörtert und dabei bemerkt, daß eine zu große Gasgeschwindigkeit nicht anzunehmen sei, nicht unmittelbar vergleichbar ist.) Eine völlig befriedigende Erklärung für die von WINKLER veröffentlichten Versuchsergebnisse, die zu dem anfänglichen, viel erörterten irrümlichen Schlusse geführt hatten, ist darnach bisher nicht sicher gegeben worden, was eben durch die fehlenden näheren Versuchsdaten erschwert ist. Immerhin ist es wahrscheinlich, daß hierbei die vom Verdünnungsgrad des Gasgemisches abhängige Ableitung der Reaktionswärme von Einfluß gewesen ist. Auch SACKUR (a. a. O.) hatte übrigens schon darauf hingewiesen, daß die Nichtbeachtung der (zur Temperatursteigerung und zur Zersetzung des SO_3 führenden) Reaktionswärme einer der Gründe für den Mißerfolg bei den älteren Verfahren war.

Für die Reaktion $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ gilt nach dem Gesetz der Massenwirkung für eine bestimmte Temperatur die Gleichung $\frac{C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}}{C_{\text{SO}_3}^2} = K$. Eine Erhöhung der Konzentration des SO_2 kommt aus technischen Gründen nicht in Betracht, wohl könnte aber für die Vergrößerung des Zählers die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration durch Anwendung eines Luftüberschusses erfolgen. Bei Anwendung von Luft kann aber die Konzentration des Sauerstoffs theoretisch nicht über 20 Vol.-%, dem Sauerstoffgehalt der Luft, gehalten werden. Praktisch kann diese Grenzkonzentration auch nicht annähernd angewendet werden, weil die Arbeit mit so verdünnten Röstgasen aus verschiedenen Gründen unvorteilhaft wäre und in keinem Verhältnis zu der erzielbaren Steigerung der Ausbeute stehen würde. (Die Anwendung eines größeren Luftüberschusses bildet auch den Gegenstand des D. R. P. 108 446 des VEREINS CHEMISCHER FABRIKEN in Mannheim, vgl. S. 308.) Für die Ausbeute kommt das Verhältnis des zu SO_3 oxydierten SO_2 zu dem noch schließlich vorhandenen SO_2 in Betracht. Aus obiger Gleichung ergibt sich $\frac{C_{\text{SO}_2}^2}{C_{\text{SO}_3}^2} = \frac{C_{\text{O}_2}}{K}$ oder $\frac{C_{\text{SO}_2}}{C_{\text{SO}_3}} = \sqrt{\frac{C_{\text{O}_2}}{K}}$. Die Ausbeute ist also der Quadratwurzel aus der Konzentration des Sauerstoffs proportional. Da die Reaktion von links nach rechts (im Sinne der SO_3 -Bildung) unter Volumabnahme erfolgt, so wird bei Druckerhöhung das Gleichgewicht nach der SO_3 -Seite verschoben. Bei Druckabnahme (also auch durch die Verdünnung mittels Luftstickstoffs, die den Partialdruck des Sauerstoffs vermindert) wird das Gleichgewicht in entgegengesetzter Richtung, also zu Ungunsten des SO_3 , verschoben. Der Einfluß des Sauerstoffüberschusses und des Druckes auf die Ausbeuten ist durch die Untersuchungen von KNIETSCH (a. a. O. und Verhandl. d. V. Intern. Kongresses f. angew. Chemie 1904, 614 ff.) (vgl. auch S. 284) erwiesen worden. Eine Steigerung der Ausbeute kann ferner durch Verkleinerung des Nenners (in der Gleichung für die Gleichgewichtskonstante), durch Konzentrationsverminderung des SO_3 erzielt werden, wenn man, wie dies durch das Verfahren der M. L. B. (bei Anwendung von 2 Kontaktapparaten, vgl. S. 306) vorgeschlagen wurde, das Anhydrid aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Dadurch wird das Gleichgewicht gestört; es muß daher wieder so lange Reaktion eintreten (und diese verläuft umso rascher, je weiter man vom Gleichgewicht entfernt ist), bis so viel SO_3 entstanden ist, wie der Gleichgewichtskonzentration entspricht. Daß das Gleichgewicht den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes und der Thermodynamik tatsächlich gehorcht, wurde besonders durch M. BODENSTEIN und W. POHL (Z. Elektrochem. 11, 373 [1905]) festgestellt.

Die Reaktion zwischen SO_2 und O findet bei gewöhnlicher Temperatur, obwohl das Gasgemisch sich nicht im Gleichgewicht befindet, derart langsam statt, daß man auch nach sehr langen Zeiten keinen Umsatz bemerken kann. Auch bei Anwendung von Katalysatoren ist der Verlauf der

Reaktion bei Temperaturen unter 200° äußerst langsam, und auch feinverteiltes Platin vermag erst bei einer Temperatur von etwa 400° ab dem Prozeß eine derartige Geschwindigkeit zu geben, die eine technische Darstellung möglich macht. Da die SO_2 -Bildung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich geht, gemäß $2 SO_2 + O_2 = 2 SO_3 + 45200 \text{ Cal.}$, so wird mit steigender Temperatur die SO_3 -Bildung gehemmt und der entgegengesetzte Vorgang, der Zerfall des SO_3 (der Wärme verbraucht), gefördert; die Ausbeute wird mit steigender Temperatur fallen. So erhielt KNIETSCH (vgl. S. 285) bei Versuchen mit Röstgas (mit 7% SO_2 , 10% O und 83% N bei Anwendung von Platinasbest) folgende Ergebnisse: Bei etwas über 200° zeigten sich die ersten Spuren von SO_3 ; bei $380-400^{\circ}$ war nahezu das gesamte SO_2 in SO_3 übergeführt; bei $400-430^{\circ}$ blieb der quantitative Verlauf nahezu gleich, indem etwa 98–99% Umsatz erreicht werden konnte. Bei höherer Temperatur erfolgt ein deutlich sichtbarer Zerfall des SO_3 in seine Komponenten. Bei $700-750^{\circ}$ waren nur noch 60–50% in SO_3 übergeführt und bei etwa $900-1000^{\circ}$ war praktisch überhaupt keine Reaktion mehr nachweisbar.

Der Einfluß der Temperatur bei Röstgasen (in Verdünnung mit Luft) verschiedener Zusammensetzung auf die Ausbeuten ergab sich nach den Untersuchungen von BODENSTEIN und POHL gemäß der folgenden Tabelle:

Zusammensetzung der Röstgase in Vol.-%			Ausbeute an SO_3 in % bei verschiedenen Temperaturen				
N_2	SO_2	O_2	400°	500°	600°	700°	800°
84,85	10,10	5,05	96,2	83,2	59,1	31,9	15,0
83,00	7,00	10,00	99,3	93,4	73,3	42,5	20,5
81,40	4,00	14,60	99,4	94,9	78,3	48,1	24,2
80,00	2,00	18,00	99,5	99,5	80,5	51,3	26,3

Den bedeutenden Einfluß der Temperatur und auch den der Massenwirkung sieht man besonders bei 600° . Die Ausbeuten sinken bei steigender Temperatur und werden bei Überschuß von Sauerstoff besser.

Da das Gleichgewicht von der Art des verwendeten Katalysators unabhängig ist, sind die Messungen für dasselbe mit Platin als Katalysator

auch für andere Kontaksubstanzen gültig. Anders sind die Verhältnisse hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit, welche je nach dem verwendeten Katalysator verschieden ist. Gelegentlich der Diskussion einer vorläufigen Mitteilung von BODENSTEIN über die chemische Kinetik der Kontaktschwefelsäure (Z. Elektrochem. 9, 696 [1903]) hatte W. NERNST (ebenda, S. 697) in Anwendung eines zuerst von NOYES ausgesprochenen Prinzips, daß man zahlreiche heterogene Reaktionsgeschwindigkeiten lediglich als Diffusionsgeschwindigkeit behandeln könne, die folgende Ansicht geäußert: An der Platinoberfläche reagieren die Gase mit unendlicher Geschwindigkeit, die Verlangsamung rührt lediglich von der Diffusion her. Der Sauerstoff wird wegen seines kleinen Molekulargewichts verhältnismäßig rasch diffundieren, das Schwefeltrioxyd verhältnismäßig langsamer. Die Verlangsamung würde also in erster Linie durch die Diffusion des Schwefeldioxyds bedingt sein und ihr Diffusionswiderstand proportional der Konzentration des gebildeten, stark verlangsamenden Schwefeldioxyds wachsen (vgl. auch Bd. VI, 673). Die Messungen von M. BODENSTEIN und C. G. FINK (Z. phys. Ch. 60, 1 [1907]) ergaben in Übereinstimmung hiermit, daß von den Ausgangsstoffen nur das Schwefeldioxyd einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, dagegen der Sauerstoff, sofern er nicht in äußerst kleinen Mengen anwesend ist, keinen, und daß das Schwefeltrioxyd die Reaktion sehr stark hemmt.

Die sich am Platin mit sehr großer Geschwindigkeit vereinigenden Gase müssen, um an das Platin zu gelangen, eine Schicht von adsorbiertem SO_3 passieren. Diese und damit der Diffusionswuchs mit der Zunahme der SO_3 -Konzentration im Gasraum, daher die Verzögerung durch diese. (Vgl. auch Bd. VI, 682, wonach die Verzögerung durch das SO_3 auch als durch einen durch die Reaktion selbst erzeugten, negativen Katalysator angesehen werden könnte.) Da die Geschwindigkeit der Diffusion von O größer als die von SO_2 ist, so ist O am Platin immer in überschüssiger Menge vorhanden, wodurch das SO_2 dort stets momentan vollständig verbrannt wird; das SO_2 diffundiert daher durch die Anhydridschicht von der Konzentration des Gasraums zu der Konzentration Null, demnach mit einer Geschwindigkeit, die der ersteren proportional ist. Eine reaktionsbeschleunigende Wirkung des Sauerstoffüberschusses besteht demnach nicht; dadurch, daß er und der ihm beigemengte Stickstoff das SO_2 verdünnen, wirkt er verzögernd sowohl auf die Umsetzung als auf die Geschwindigkeit der Durchmischung von Gas und Kontaktmasse. Für die Praxis sind diese Folgerungen ohne Bedeutung, da sie stets bei Temperaturen arbeitet, bei denen es auf die Geschwindigkeit der Reaktion nicht mehr ankommt; für sie hat nur das Gleichgewicht ein Interesse. Nach BODENSTEIN und FINK (Z. phys. Ch. 60, 46 ff. [1907]) folgt bei Verwendung von Arsensäure und Vanadinsäure als Katalysator die Reaktion dem gleichen Gesetz wie bei Platin; immer ist die für den Gesamtvorgang maßgebende Geschwindigkeit die der Diffusion des SO_2 durch die adsorbierte Schicht von SO_3 , und diesem Diffusionsvorgang folgt stets eine praktisch unendlich rasche Vereinigung der Komponenten am

Katalysator. Vgl. über Vanadinsäure als Katalysator F. W. KÜSTER (*Z. anorg. Ch.* **42**, 453 [1904]), über Arsensäureanhydrid als Katalysator E. BERL (*Z. angew. Ch.* **18**, 252 [1905]; *Z. anorg. Ch.* **44**, 267 [1905]).

Ursache der katalytischen Wirkung des Platins (und anderer Katalysatoren). — Die vorstehenden Feststellungen von BODENSTEIN und FINK besagen darüber nichts, warum die Verbrennung am Platin sich soviel schneller vollzieht als im Gasraum. Daher könnten zunächst alle irgendwie diskutablen Theorien der Katalyse, der sehr rasche Verlauf der Vorgänge vorausgesetzt, in Betracht kommen. Es könnte also das Platin abwechselnd oxydiert und reduziert werden, es könnten die Gase durch vom Platin ausgesendete Elektronen ionisiert und dadurch reaktionsfähiger gemacht werden (KIRKBY, *Phil. Mag.* [6] **10**, 467); ferner könnten die Gase am Platin adsorbiert werden und nun infolge der Erhöhung der Konzentration oder infolge ihres Übertritts in ein Medium höherer Reaktionsgeschwindigkeit oder durch Änderung ihres Molekularzustandes (Bildung von Sauerstoffatomen) zu rascherem Umsatz gelangen. Eine Entscheidung darüber, welche dieser Anschauungen richtig ist, kann auf Grund der Messungen über die Reaktionsgeschwindigkeit von BODENSTEIN und FINK nicht getroffen werden. Doch haben diese in Verbindung mit anderweitig bekannten Tatsachen sich dafür ausgesprochen, daß mit großer Wahrscheinlichkeit die Adsorption der Gase am Platin es ist, die die Reaktionsbeschleunigung bewirkt.

Die Annahme, daß ein im Platinmohr entstehendes Platinoxyd (Peroxydhydrat) bei den Platin-katalysen als Sauerstoffüberträger wirkt, wurde von C. ENGLER und L. WÖHLER (*Z. anorg. Ch.* **29**, 1 [1901]) geäußert (vgl. dort auch die einschlägige ältere Literatur). Doch ergaben Versuche von L. WÖHLER, A. FOSS und W. PLÜDDERMANN (*B.* **39**, 3538 [1906]), daß die bekannten Platinoxyde die Träger einer Zwischenreaktion bei der SO_2 -Bildung jedenfalls nicht sind. Sie neigten aber der Ansicht zu, daß ein unbekanntes, vielleicht endothermes Oxyd die Zwischenreaktion beschleunige. Nach BODENSTEIN und FINK (a. a. O., S. 42) ist es aber unwahrscheinlich, daß ein endothermes Platinoxyd in Betracht kommen sollte; denn ein solches müßte sich mit steigender Temperatur (als endotherme Verbindung) schneller bilden, während die katalytische Wirksamkeit des Platins oberhalb einer gewissen Temperatur wieder abnimmt, was bei Annahme einer endothermen Zwischensubstanz schwer verständlich, bei Annahme einer (exothermen) Adsorption dagegen durchaus plausibel wäre. Gegen die Annahme von Elektronen, die vom Platin ausgesendet werden und die Gase ionisieren, würde nach BODENSTEIN und FINK sprechen, daß die Elektronen durch die adsorbierte Schicht von SO_2 nicht merklich zurückgehalten werden und daher unabhängig von der Konzentration des letzteren die Geschwindigkeit der Umsetzung erhöhen sollten. Dagegen sei es nicht zu bezweifeln, daß SO_2 und O am Platin merklich adsorbiert werden. Daß solche adsorbierte Gasschichten rascher reagieren, ist an sich sehr wahrscheinlich und hat sich in einzelnen Fällen direkt nachweisen lassen (vgl. STOCK und BODENSTEIN, *B.* **40**, 570 [1907]). Demgegenüber wird von L. WÖHLER, W. PLÜDDERMANN und P. WÖHLER (*Z. phys. Ch.* **62**, 641 [1908]) auf Grund neuerlicher Untersuchungen hervorgehoben, daß die Annahme von exothermer und insbesondere endothermer Oxydzwischenbildung, da die Existenzfähigkeit in fester Lösung durchaus möglich und zumindest wahrscheinlich ist, prinzipiell keine Wirkungsverschiedenheit im Vergleich zur festen Gaslösung des Katalysators bietet. Daher wäre die Wirkung der Katalysatoren im Kontaktprozeß (allgemein) durch die Annahme der Zwischenbildung einer festen Lösung, sei es von Gas oder einer chemischen Verbindung, in gleicher Weise hinreichend erklärt Vgl. auch R. WILLSTÄTTER und E. WALDSCHMIDT-LEITZ (*B.* **54**, 113 [1921]) über die Rolle des Sauerstoffs im Platinmohr.

Erwähnt sei schließlich noch eine Ansicht von H. WIELAND (*B.* **45**, 685 [1912]), die von der Voraussetzung ausgeht, daß die Anwesenheit einer geringen Spur Wasser für den Kontaktprozeß notwendig ist, wie dies für Platin von E. J. RUSSEL und N. SMITH (*Soc.* **77**, 340 [1900]) und für Fe_2O_3 von F. W. KÜSTER (*Z. anorg. Ch.* **42**, 453 [1904]) festgestellt worden ist; vgl. auch E. BERL (*Z. anorg. Ch.* **44**, 284 ff. [1905]). Nach WIELAND entsteht beim Überleiten von feuchtem SO_2 (bei Ausschluß von O) über Palladiumschwarz Schwefelsäure. Da nun bekannt ist, daß völlig trockene Gase durch Platin nicht katalysiert werden, so wird geschlossen, daß eine Dehydrierung vorliegt, indem gemäß $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_2\text{H}_2$ und $\text{SO}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2$ eine Abspaltung von Wasserstoff erfolgt, der nun gemäß $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ durch den im Röstgas vorhandenen Sauerstoff zu Wasser verbrannt wird. Darnach würde das Wasser gleichsam als zweiter Katalysator wirken und immer wieder Wasserstoff liefern und der Sauerstoff unmittelbar nicht das SO_2 , sondern den entstehenden H verbrennen. Voraussetzung bei dem für diese Ansicht grundlegenden Versuch ist ein sauerstoffreiches Palladiumschwarz. Vgl. diesbezüglich auch WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ (a. a. O.).

Einfluß des Arsens auf die katalytische Wirkung des Platins. Nach KNIETSCH (a. a. O.) üben die meisten Verunreinigungen der Röstgase (wie Fe, Zn, Pb u. s. w.) einen schädlichen Einfluß auf die Wirkung des Platins nur dadurch

aus, daß sie in größerer Menge die Kontaktmasse mechanisch einhüllen, während das As schon in sehr geringer Menge eine spezifische giftartige Wirkung ausübt. Von C. KRAUSS — vgl. LUNGE, Schwefelsäurefabrikation, 1903, 955 — wurde angenommen, daß das As, sowie auch *Se*, *Te* und *Sb*, selbst in kleinen Mengen, die Wirksamkeit des Platins dauernd zu stören vermögen, indem sie zu nicht flüchtigen Sauerstoffverbindungen oxydiert werden und sich mit dem Platin chemisch verbinden. Nach E. OPL (*Ch. Ztg.* **29**, 758 [1905]) besteht die Giftwirkung des As nur darin, daß sich eine Arsen-Schwefelsäure-Verbindung bildet, welche die Masse mechanisch einhüllt und die Kontaktwirkung schädigt. Nach Ansicht von BODENSTEIN und FINK (*Z. phys. Ch.* **60**, 33 [1907]) ist es nicht die chemische Reaktion, die durch die Vergiftung verlangsamt wird. Für starke Vergiftungen, die in der Praxis (durch arsenige Säure und SiF_4) vorkamen, könnte sich das Gift, analog dem SO_3 , in einer Schicht auf dem Platin ablagern. Für eine sehr mäßige Herabsetzung der katalytischen Wirksamkeit ist aber die Annahme einer Haftschrift nicht brauchbar. Es bleibt nur die Annahme, daß die Giftspuren die adsorbierende Kraft des Platins vermehren, wodurch die Dicke der Schicht bzw. der Diffusionsweg wachsen und die Geschwindigkeit der Katalyse herabgeht. Da die Adsorption in Zusammenhang mit der Oberflächenspannung steht, deren Empfindlichkeit gegen Spuren fremder Stoffe bekannt ist, so ist eine solche Beeinflussung des Adsorptionsvermögens nicht unwahrscheinlich.

Eisenoxyd als Katalysator. Für die katalytische Wirkung des beim Verfahren des VEREINS CHEMISCHER FABRIKEN in Mannheim (im ersten Kontaktraum) in Form von Kiesabbränden verwendeten Eisenoxyds könnte zunächst (vgl. F. WÖHLER und MAHLA, a. a. O.) angenommen werden, daß das Fe_2O_3 durch SO_2 zu Fe_3O_4 (unter SO_3 -Bildung) reduziert und durch den Sauerstoff der Röstgase das Fe_3O_4 wieder zu Fe_2O_3 oxydiert wird. Die Annahme einer abwechselnden Bildung und Zersetzung von Sulfat ohne Valenzänderung des Katalysators (vgl. LUNGE, Schwefelsäurefabrikation, 1916, 1278) kommt nicht in Betracht (L. WÖHLER, FOSS und PLÜDDMANN, a. a. O.). Vgl. auch G. KEPPELER und J. D'ANS (Über die thermische Dissoziation der wasserfreien Eisensulfate) (*Z. phys. Ch.* **62**, 89 [1908]) und KEPPELER (*Z. angew. Ch.* **21**, 532, 577 [1908]), welch letzterer es für wahrscheinlich hält, daß die Wirkung des Eisenoxyds als Katalysator auf Adsorption von SO_2 durch die Oberfläche des Eisenoxyds, nicht aber auf intermediärer Bildung von Ferrisulfat beruht. Über den Einfluß von Wasser und von As_2O_3 auf die katalytische Wirkung des Eisenoxyds und über sonstige, das Gleichgewicht beeinflussende Verhältnisse vgl. LUNGE und POLLITT (*Z. angew. Ch.* **15**, 1104 [1902]); LUNGE und REINHARDT (ebenda **17**, 1041 [1904]); E. BERL (ebenda **19**, 254 [1905]; *Z. anorg. Ch.* **44**, 267 [1905]); F. W. KÜSTER (a. a. O.); E. OPL (a. a. O.); F. WINTELER (*Ch. Ztg.* **30**, 86 [1906]); G. KEPPELER (a. a. O.); H. DITZ und FR. KANHÄUSER (*Z. angew. Ch.* **31**, I, 149, 153 [1918]). Näheres vgl. auch S. 308.

Absorption des Schwefelsäureanhydrids aus den katalysierten Gasen. Trotz der großen Affinität des Schwefeltrioxyds zu Wasser ist dieses hierfür kein geeignetes Absorptionsmittel, da die das Wasser passierenden Gase noch merkliche Mengen Schwefelsäurenebel enthalten. Dies dürfte nach V. KOHLSCHÜTTER (Nebel, Rauch und Staub, Vortrag vor der Naturforschenden Gesellschaft in Bern am 15. Dezember 1917, Bern 1918, 16) mit der hohen Oberflächenkrümmung kleiner Teilchen in Zusammenhang stehen, wodurch wahrscheinlich ihre Benetzbarkeit stark herabgesetzt wird. Nach einem Verfahren der BASF (*D. R. P.* 133 933, vgl. S. 295) empfiehlt es sich, für die Absorption des Schwefelsäureanhydrids eine Schwefel-

säure mit 97–99% Monohydratgehalt anzuwenden. Diese Schwefelsäure der sog. „kritischen Konzentration“ von etwa 98 $\frac{1}{3}$ % Monohydratgehalt zeigt neben anderen Eigentümlichkeiten — vgl. KNIETSCHE (a. a. O.), s. diesbezüglich auch H. DITZ und FR. KANHÄUSER (*Z. anorg. Ch.* **98**, 128 [1916]) — ein Minimum an Dampfspannung, womit nach KNIETSCHE das Maximum an Absorptionsfähigkeit für SO_3 in Zusammenhang steht.

Das Monohydrat (die 100%ige Säure) ist bei gewöhnlicher Temperatur schon etwas dissoziiert, gemäß $2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SO}_3$, während bei Gegenwart von wenig Wasser (entsprechend dem Gehalt der Säure der kritischen Konzentration) der Partialdruck gegen Null konvergiert (SACKUR, a. a. O.). Daß Säuren von geringerer Konzentration (als die der kritischen) schlechtere Absorptionsmittel für Schwefelsäureanhydrid sind, wird darauf zurückgeführt, daß bei Gegenwart von freiem Wasser (das in der Säure der „kritischen Konzentration“ nicht enthalten ist) das gewöhnliche Schwefelsäureanhydrid (SO_3) in das polymere Dischwefelsäureanhydrid (S_2O_6) übergeht, das weniger aktiv ist und auch von Schwefelsäure schwieriger gelöst wird. Vgl. darüber auch F. W. KÜSTER (*Z. anorg. Ch.* **42**, 459 [1904]).

Über die Theorie der Kontaktschwefelsäure vgl. außer der im Text zitierten Literatur auch noch die folgende: G. KEPPELER, *Z. angew. Ch.* **15**, 809 [1902]. — CONROY, *J. Ch. I.* **21**, 302 [1902]. — G. BODLÄNDER und K. KÖPPEN, *Z. Elektrochem.* **9**, 558, 787 [1903]. — R. LUCAS, *Z. Elektrochem.* **11**, 457 [1905]. — L. und P. WÖHLER und PLÜDDERMANN, *B.* **41**, 703 [1908]. — M. BODENSTEIN und KRANEN-DIECK, *Z. phys. Ch.* **80**, 148 [1912].

Hugo Ditz.

Technische Durchführung des Kontaktverfahrens. Die zur Herstellung von Oleum und Schwefelsäure technisch angewandten Kontaktverfahren kann man einteilen in:

A. Ohne Wärmeaustausch arbeitende Verfahren: 1. CL. WINKLERS Verfahren.

B. Wärmeaustausch im Kontaktofen. a) Platinasbest als Kontaktmasse: 2. Verfahren der BASF; 3. Verfahren von RABE.

b) Gekörnte Kontaktträger: 4. GRILLO-SCHRÖDERSCHES Verfahren.

C. Wärmeaustausch außerhalb des Kontaktapparats: 5. TENTELEW-Verfahren; 6. HERRESHOFF-Verfahren; 7. Höchster Verfahren.

D. Kombinierte Verfahren: 8. Verfahren des VEREINS CHEMISCHER FABRIKEN, Mannheim.

1. CL. WINKLERS Verfahren. Die ersten Mitteilungen über die technische Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach diesem Verfahren gelangten im Jahre 1876 (*Dingler* **218**, 128) an die Öffentlichkeit. Es wurden bereits 1879 auf der Muldener Hütte bei Freiberg Kiesofenröstgase darnach umgesetzt, etwas später auch in der CHEMISCHEN FABRIK RHENANIA, Stolberg, welche im Gegensatz zu WINKLER vertikale Kontaktrohre verwendete (vgl. S. 283).

Die Röstgase (von meist 6% SO_2) für das WINKLERSCHE Verfahren werden zur Kühlung durch einen aus Bleiblech hergestellten langen Flugstaubkanal bewegt und sodann zwecks trockener Reinigung durch eine Batterie von mit Koks, Holzkohle, gekrempelter Baumwolle, statt deren WINKLER auch Schießbaumwolle vorschlug, gefüllten niedrigen Bleitürmen filtriert (ohne Anwendung besonderer Wasch- und Trockenapparate). Das so absolut staubfrei gereinigte Gas gelangt durch einen unter mäßigem Druck arbeitenden Ventilator in die Kontaktofen. In diese werden in 5 liegenden gußeisernen Retorten, welche mit Generatorgas geheizt sind, die Gase bei einer Temperatur von 440–460° geleitet. Als Kontaktmasse wurden in Freiberg platinierter Bimsstein mit 3–4% Platingehalt, welcher 1888 durch platinierter Asbest und platinierter Porzellan ersetzt wurde, verwendet. Die anhydridhaltigen Gase werden in mit konz. Schwefelsäure besetzten Türmen absorbiert. Bei starkem SO_2 -Gehalt der Abgase findet ihre Weiterverarbeitung in den Bleikammern statt.

M. L. B. verbesserten das Verfahren wesentlich, besonders durch Anbringung eines zweiten, außerhalb des Ofens liegenden Kontaktrohrs, und arbeiteten lange nach ihm

2. Das Verfahren der *BASF* entwickelte sich aus den seit 1881 von ihren Chemikern begonnenen Vorarbeiten, auf welche sich die für die gesamte Kontaktschwefelsäureindustrie fundamentalen Arbeiten von KNIETSCH (s. S. 284) stützten. Die Resultate dieser sowohl wie diejenigen der durch Jahrzehnte in ausgedehnten Versuchsanlagen in größtem Umfange durchgeführten Versuche zur Durchbildung des Verfahrens sind ausführlich in den folgenden Patenten veröffentlicht: *D. R. P.* 113 932, 113 933, 155 976, 119 059, 133 247, 133 731, 140 353, 148 196; *A. P.* 774 083, 823 472, 816 918.

Bei der heutigen Ausführungsform durchlaufen, wie bei fast allen Kontaktverfahren, die Röstgase folgende Betriebsphasen: Reinigung, Waschung, Kühlung, Trocknung, Kontaktumsetzung, Kühlung der Umsetzungsprodukte, Absorption.

Gasreinigung. Die angeführten Arbeiten von KNIETSCH (Theoretisches, S. 284) ergaben als wichtigste Bedingung für gute Wirksamkeit der Kontaktmassen die völlige Entfernung aller Arsenverbindungen, der Nebel von Schwefelsäureanhydrid und von Schwefelsäure, sowie des Schwefeldampfes aus den Röstgasen. (Bei den entsprechenden Reinigungsverfahren werden außer allen übrigen in den Röstgasen vorkommenden Verunreinigungen [s. S. 219] auch die in verhältnismäßig seltenen Fällen vorkommenden und schon in den geringsten Spuren giftig wirkenden Verbindungen von Phosphor und Quecksilber mit entfernt.) Die sich bildende Schwefelsäure greift die bleiernen und eisernen Teile der Apparate unter gleichzeitiger Bildung von Arsenwasserstoff an und bereitet zugleich Schwierigkeiten in den maschinellen, zur Fortbewegung der Gase dienenden Einrichtungen. Andererseits erwiesen sich die vorhandenen Nebel von Schwefelsäure und die sich bei der Abkühlung außerordentlich schwer niederschlagenden Spuren von unverbranntem sublimierten Schwefel deshalb sehr schädlich, weil sie als Träger von staubförmigen Verunreinigungen (Sublimaten von Arsenverbindungen) auftreten, welche infolgedessen nur äußerst schwierig entfernt werden können und die Wirkung der Kontaktmasse in höchst nachteiliger Weise beeinflussen.

KNIETSCH erkannte als sicheres Mittel zur Beseitigung dieser Körper eine langsame stufenweise Abkühlung der Röstgase, welche besonders das Niederschlagen der Schwefelsäurenebel, in denen bei den einzelnen Abkühlungsstadien verschiedene Hydratformen der Schwefelsäure vorliegen können, begünstigt. Dabei muß eine ursprünglich herbeigeführte Kondensation der letzten Reste dieser Säure durch Abkühlung der Gase in eisernen Röhren zu Kondensaten von 90%iger Schwefelsäure vermieden werden, da sich solche als Ursache der Bildung von Arsenwasserstoff aus dem Eisen erwies.

Die vollständige Verbrennung des Schwefels erreichte KNIETSCH durch Einblasen eines Gasstroms in eine Mischkammer an den heißesten Stellen hinter den Röstofen, wobei er eine besonders innige Mischung der Gase miteinander erstrebt. Am wirksamsten hat sich zu diesen Zwecken jedoch ein Wasserdampfstrom, der durch Einstäuben von Wasser in die heißen Verbrennungsgase erzeugt wird, erwiesen. Man erzeugt damit so viel Wasserdampf, daß sich beim Abkühlen verdünnte Schwefelsäure von 30–40° *Be.* bildet. Gleichzeitig wird bewirkt, daß keine Verstopfungen von Übergangsföhrnungen durch Inkrustationen entstehen können, sondern ein leicht entfernbare Schlamm gebildet wird.

Solange die Gase derart heiß sind, daß die Schwefelsäure dampfförmig bleibt, kann ihre Weiterleitung in eisernen Röhren stattfinden. Schließlich erfolgt dann eine Abkühlung in Bleikühlern, ohne daß Arsenwasserstoff oder ähnliche Verbindungen entstehen können. Technisch erfolgt die Gasreinigung unter Berücksichtigung der

allgemeinen Prinzipien, die Bd. VI, 25, Bd. IV, 562 und 564 gegeben sind, in der Weise, daß man nach dem Passieren der gut wirkenden Staubkammern in die heißesten Stellen der diesen folgenden Gaskanäle mittels Streudüsen (Bd. IV, 283) das Wasser einstäubt und dann eine Kühlung mit Hilfe von Bleikühlern (Bd. VII, 291) folgen läßt.

Gaswaschung. In weiterer Verfolgung der Tatsache, daß die Kontaktmasse bei Anwendung von schwefliger Säure, die nach dem alten GRILLO-SCHRÖDERSchen Verfahren (s. S. 297) aus den Röstgasen durch Absorption in Wasser gewonnen wurde, eine gute Haltbarkeit besitzt, arbeitete die BASF eine Methode der direkten Waschung der Pyritröstgase mit Wasser aus. Diese erfolgt durch so langes Durchtreiben der Gase durch Wasser oder verdünnte Schwefelsäure in Apparaten, die nach dem Prinzip der Waschflaschen konstruiert (Abb. 137) sind, bis alle nebelförmigen Bestandteile und mit ihnen auch jede Spur Arsen völlig entfernt sind.

Die hintereinandergeschalteten Waschgefäße sind mit Bleiblech ausgelegt bzw. überzogene Tauchglockenapparate (A. P. 692 018; Abb. 137), bei welchen die Gase durch in das Absorptionsgefäß bis zu $\frac{1}{3}$ von dessen Höhe eintauchende Glocken eintreten und, von deren eben in die Flüssigkeit eintauchenden gezähnten Rändern sehr fein verteilt, in dünnen Gasströmen das Absorptionsmedium passieren, um den Apparat durch das Rohr zu verlassen. Die Erneuerung der Säure geschieht durch Zulauf mittels des Steigrohrs und geeignetes Ablassen aus dem Hartbleihahn.

Zur beständigen Feststellung des Reinigungsgrades, der durch die Waschung erzielt wird, dient die optische Prüfung, die darin besteht, daß man eine mehrere m lange Gasschicht an dem einen Ende beleuchtet, während man an dem andern durch die ganze Gasschicht nach dem Lichte hinsieht. Dabei darf sich dem Auge keine staubige oder neblige Beimengung mehr zeigen; die Gasschicht muß völlig klar erscheinen. Der optischen Prüfung kann sich nur Arsenwasserstoff (ev. auch Phosphorwasserstoff und Quecksilberdampf) entziehen. Chemisch erfolgt eine Prüfung auf völlige Abwesenheit von Arsen dadurch, daß man einen kleinen Teil des Gasstroms 24 Stunden lang durch Wasser oder wässrige Sodalösung streichen läßt und die dadurch erhaltene Flüssigkeit der MARSHschen Probe unterwirft. Werden die gesamten geschilderten Reinigungsverfahren exakt durchgeführt, so sind die Gase von einer solchen Reinheit, daß die Kontaktmasse ihre Wirksamkeit ungefähr 10 Jahre beibehält. Die Menge der bei der Reinigung den Gasen entzogenen Schwefelsäure beträgt 5–8% des der Produktion entsprechenden Monohydrats; sie fällt in einer Konzentration von durchschnittlich 40% an.

Die aus den Waschapparaten austretenden Gase sind mit Feuchtigkeit gesättigt, und müssen vor ihrer Durchleitung durch die Kontaktapparate sorgfältig getrocknet werden. Die Trocknung erfolgt in Trockentürmen, in welchen konz. Schwefelsäure dem Gasstrom über Füllkörper entgegenrieselt (s. Bd. VI, 26).

Unter Berücksichtigung nicht nur des Widerstandes bei der Tauchwaschung der Gase, sondern auch desjenigen, der bei der Tauchabsorption der Gase zu überwinden ist, werden die für die Gasbewegung erforderlichen Maschinen berechnet und konstruiert. Man wählt gewöhnlich Kompressoren (s. Pumpen, Bd. IX, 266), in neuester Zeit auch Hochdruckgebläse (s. Bd. V, 37). Man ordnet diese Gasbewegungsmaschinen gewöhnlich derart an, daß unter Zuhilfenahme eines Vakuumkessels die Gase durch die Wasch- und Trockenapparate hindurchgesogen und durch

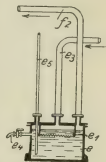


Abb. 137. Gaswäscher der BASF.

e Absorptionsgefäß; e_1 Tauchglocke; e_3 Gaszuleitungsrohr; e_4 Säureabflußrohr; e_2 Säurezuflußrohr; f_2 Gasableitungsrohr.

die Kontaktapparate und die Absorptionsanlage, unter Benutzung eines Druckausgleichskessels, hinter den Maschinen hindurchgepreßt werden.

Kontaktapparate. Wie S. 291 erwähnt, findet die Umsetzung der schwefligen Säure zu Schwefeltrioxyd bei dem Verfahren der BASF mittels Platinasbestes statt. Um einerseits die dabei auftretenden großen Wärmemengen (s. Theoretisches, S. 288) abzuführen, andererseits die dem Platinasbest zuzuführenden Röstgase so vorzuwärmen, daß diese ohne weiteren Wärmearaufwand die für den Umsetzungsprozeß nötigen Temperaturen von 300–400° erhalten, konstruierte KNIETSCHE einen sinnreichen Kontaktapparat mit vorzüglichem Wärmeaustausch. Dieser ist Bd. VII, 191, Abb. 74 beschrieben und läßt eine Umsetzung von schwefliger Säure zu Schwefeltrioxyd von rund 96–97% erzielen. Die in angeführter Abbildung mit *R* bezeichneten Kontaktrohre (D. R. P. 119059; Abb. 138) sind mit durchlochtem Blechen zur Auflagerung der Asbestmasse versehen. Die Füllung geschieht in der Weise, daß man die Leitstange *A* von oben durch das Kontaktrohr *R* führt und sie in das Rohr *b* steckt. Auf dem Stabe läßt man dann die Lochplatte *c* im Rohr *R* herabgleiten, bis sie schließlich auf dem Rohrstück *b* aufsitzt, worauf man die Kontaktmasse so auf die Platte auflegt, daß Löcher und Zwischenräume zwischen Rohr, Stab und Platte gut überdeckt sind. Dann setzt man das als Stütze für die nächste Platte dienende Rohrstück *d* auf, ferner die weitere Platte *c'*, die man in analoger Weise mit Kontaktmasse beschickt, u. s. w.

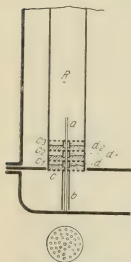


Abb. 138. Kontaktrohr der BASF.

Die Inbetriebsetzung des Kontaktapparats von KNIETSCHE (Bd. VII, 191, Abb. 74) geschieht in der Weise, daß zunächst (für den kalten Kontaktofen) mit den beiden Gasheizungen *h* und *h'* eine Erwärmung erfolgt. Dann beginnt man mit anfänglich langsamem Einleiten der Röstgase über die Vorheizer *g* und *A*, löscht die Heizung *h'* aus und setzt die Erwärmung mit *h* so lange fort, bis die in den Sammelraum *D* eintretenden Gase die für die Reaktion

günstige Eintrittstemperatur von etwa 300° besitzen und die Umsetzung der aus dem Apparat austretenden Gase sich einem normalen Wert nähert. Im Verein mit den stündlich vorgenommenen Untersuchungen der Ein- und Austrittsgase beobachtet man ständig die in *D* und *D'* angebrachten Thermometer und regelt durch kühlenden Gasstrom mittels der Ventile *VV'* und *V''*, nötigenfalls, wenn die Temperatur zu sinken droht, unter Zuhilfenahme des Vorheizers *G*, derart, daß die günstigste Umsetzung von SO_2 zu SO_3 erreicht wird (was meist bei einer Eintrittstemperatur bei *D* von 300–360° erreicht wird).

Durch entsprechende Schauhöhre wird festgestellt, daß nur die obersten Schichten der Kontaktmasse ins Glühen geraten, und daß sich mit dem Fortschreiten der Gase ein für die Vollendung der Reaktion günstiger Temperaturwechsel einstellt. Die vorgewärmten Gase werden möglichst dicht durch Öffnungen in den Zwischenböden *M* an den Kontaktrohren vorbeigeführt (in der Abb. 74, Bd. VII, durch Pfeile kenntlich), um auf diese eine kühlende Wirkung auszuüben, und treffen zu ihrer besseren Durchmischung oben bei *N* auf Prallplatten, welche über dem Rohrboden *D* angebracht sind. Alsdann durchströmen sie die Kontaktrohre von oben nach unten, um mit Temperaturen von 234–250° auszutreten.

Über andere Kontaktmassen der BASF als Platinasbest sei außer auf Bd. VII, 195, auf die D. R. P. 133871 und 140353 und bezüglich einer die Verminderung der Platinmenge bezweckenden besonderen Gasführung auf E. P. 12781 verwiesen. Von einer fabrikatorischen Verwendung der daselbst erwähnten Massen ist nichts bekannt geworden.

Kühlung. Vor dem Eintritt in die Absorptionsapparate muß die Temperatur der umgesetzten Gase stark erniedrigt werden, was mittels zweckentsprechend konstruierter Kühler geschieht (s. Bd. VII, 294 ff).

Absorption. Die Absorption (Theoretisches, s. S. 290) des gebildeten Schwefeltrioxyds bereitete große Schwierigkeiten, bis KNIETSCH durch seine exakten Forschungen feststellte, daß Schwefelsäure von 97–99% gasförmiges Schwefelsäureanhydrid so begierig absorbiert, daß sich damit leicht eine quantitative Gewinnung aus den Fabrikationsgasen in verhältnismäßig kleinen Apparaten (D. R. P. 133 933) erreichen läßt. Durch kontinuierlichen Zulauf und ständigen Ablauf der durch Neubildung vermehrten Säure läßt sich darin leicht diese Konzentration aufrechterhalten, um soviel mehr, als diese intensive Wirkung der konz. Schwefelsäure schon bei 95–96% iger Säure beginnt und bis zu einer Konzentration von Monohydrat bestehen bleibt. Nach KNIETSCH hängt diese Absorptionsfähigkeit der Schwefelsäure von 97–99% mit ihrer größten Dichte und ihrer geringsten Dampfspannung zusammen, aus welchen folgt, daß unter dieser Konzentration Dampf von H_2SO_4 und darüber solcher von SO_3 entweicht.

Bei der Konstruktion der Absorptionsapparate muß das Verhalten des Herstellungsmaterials gegen Schwefelsäure und rauchende Schwefelsäure sorgfältig berücksichtigt werden (s. S. 196). Gewöhnliche, selbst als säurebeständig bezeichnete Gußeisensorten werden, wie S. 196 angeführt, umso leichter zersprengt, je größer ihre Porosität durch auskristallisierten graphitischen Kohlenstoff ist.

Die Passivität des Schmiedeeisens in Oleum mit über 27% freiem SO_3 (s. S. 197) wird direkt benutzt, um Schwefelsäure von nur 0,001–0,003% Fe-Gehalt herzustellen.

Unter Berücksichtigung dieses chemischen Verhaltens werden die Absorptionsgefäße, in denen rauchende Schwefelsäure hergestellt wird, aus Schmiedeeisen und diejenigen für Monohydratherstellung aus säurebeständigem Gußeisen hergestellt. Der erste dem Kontaktapparat folgende Absorptionsapparat *i* (Absorber; Abb. 139) wird demgemäß aus Schmiedeeisen gefertigt. An seinem Deckel ist ein Ring befestigt, dessen unterster Rand i_1 gezähnt ist. Das Gaseinleitungsrohr h_{29} mündet in das Zentrum des Deckels, während der Gasaustritt durch das Rohr i_2 stattfindet. In diesen Absorber wird (durch Ventil regulierbar) Schwefelsäure von 66° Bé. durch das bis dicht über den Boden reichende Rohr i_3 einlaufen gelassen. Das Niveau der Flüssigkeit ist so hoch zu halten, daß sie gerade noch die Zähne des Ringes *i* bedeckt. Durch den Ablauf i_4 regelt sich der Stand der Flüssigkeit. Der ganze Absorber steht in einem Kühlwasserbehälter i_5 , dessen Niveau durch den Zufluß i_7 und den Abfluß i_6 geregelt wird. In einem oder 2 derartig ausgestatteten Absorbern wird der Säurezulauf so geregelt, daß sich darin die Konzentration der Säure auf rund 30% freiem Anhydridgehalt hält. Die entweichenden Gase passieren einen weiteren Absorber genau gleicher Konstruktion, welcher jedoch aus säurebeständigem Gußeisen hergestellt ist. Durch sein gleichfalls mit Ventilregulierung versehenes Steigrohr h_{29} wird verdünnte Schwefelsäure in einer solchen Menge einfließen gelassen, daß aus dem siphonartig gestalteten Auslaufrohr i_4 stets eine konz. Säure von 97 bis 99% H_2SO_4 abfließt. Diese ist wasserklar und technisch eisenfrei. In diesem letzten Apparat findet eine Absorption sämtlicher Anhydridämpfe statt, so daß aus ihm die Gase anhydridfrei entweichen. Es ist nur eine Befreiung von mitgerissenen Schwefelsäurenebeln notwendig, wofür ähnliche Apparate dienen, wie sie bei

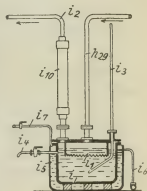


Abb. 139.
Absorber der BASF.

der KESSLERSchen Konzentration (s. S. 277 unter der Bezeichnung „Kokskiste“) beschrieben sind.

Betriebsanalysen. Die Analyse der in den Kontaktapparat eintretenden und daraus entweichenden Gase erfolgt stündlich mittels der Apparate von REICH (s. S. 215). Für das Arbeiten unter Druck sind diese von KNIETSCHE modifiziert (s. A. P. 693018).

Oleum von 27% Gehalt an freiem SO_3 ist für den Versand in eisernen Gefäßen besonders geeignet, weil es im Gegensatz zu allen Säuren niedrigerer Konzentration darin seinen Eisengehalt nicht vermehrt.

Da Säuren von 27% SO_3 -Gehalt meist nicht eisenfrei zu sein brauchen, dagegen an verdünntere Säuren diese Forderung gestellt wird (s. auch Akkumulatorensäure, deren Gehalt an Eisen 0,008% nicht überschreiten darf), so wird das Oleum verdünnt, um zu eisenfreier Säure zu gelangen. Diese Operation nimmt man in emaillierten eisernen Gefäßen oder in solchen, die aus Ton oder Blei hergestellt sind, vor.

3. Verfahren von RABE. Hier werden die Methoden der Gasreinigung in der Weise verwertet, daß das System auch mittels natürlichen Zuges wie ein Kammer-system arbeiten kann und, ähnlich wie bei dem WINKLERSchen Verfahren, ein trockener Zustand der Gase bei Entfernung aller nebelförmigen Bestandteile, möglichst ohne Zuhilfenahme von Waschflüssigkeit, erreicht wird. Die Reinigung der die Staubkammer verlassenden Gase wird durch eine direkte Kühlung eingeleitet, so daß eine Mischung der Gase mit der Kühlflüssigkeit in 2 Phasen erfolgt. Bei der ersten wird in einen mit Eisenblech ummantelten Teil des aus säurebeständigem Schamotte-material hergestellten Gaskanals durch eine KÖRTINGSche Streudüse so viel Wasser eingestäubt, daß dieses gasförmig bleibt, sich jedoch Schwefelsäure von 60° Bé. abscheiden kann. In der zweiten Kühlphase passieren die Gase einen ähnlich wie ein Glover gebauten, mit nicht zu dicht gestellter Füllung versehenen Kühlturm, in welchem von der Decke aus durch ein Verteilungssystem mäßig kalte Schwefelsäure gleichmäßig dem Gasstrom entgegenrieselt und eine Kühlung bis unter 100° herbeiführt. Die ablaufende Schwefelsäure wird in besonderen Kühlern gekühlt, gereinigt und wieder verwendet.

Gasreinigung. Die abgekühlten Gase werden durch indifferentes Filtermaterial, welches in geräumige, aus Bleiblech hergestellte Kästen eingelegt ist, filtriert. Besonders bewährt hat sich Koks in von unten nach oben zu von 10–1 mm Korngröße abnehmenden Lagen oder auf mehreren Sieblagen aufgelegter Asbest, Materialien, welche von oben nach unten von den Gasen durchstrichen werden.

Die Filterschicht muß so dick genommen werden, daß die Gase selbst in längerer Schicht völlig klar erscheinen und an den Beobachtungsscheiben keine Ausblühungen auch bei langer Einwirkung verursachen, eine Probe, welche noch empfindlicher ist als die bekannte TYNDALLSche, bei der ein Lichtkegel die Schwebe-teilchen des Gases dem Auge kenntlich macht.

Um jede Spur von Salzsäure aus den Röstgasen (besonders bei gewaschenen Kiesen zu befürchten) zu entfernen, muß man sie mit Bisulfitlösung berieselte kleine Türme oder mit Bisulfitbrocken beschickte Etagenapparate im Zickzackweg durchstreichen lassen. Die Trocknung erfolgt alsdann mit Schwefelsäure in Trockentürmen. Sind die Gase dann beim Beobachten einer langen Schicht völlig klar, so gelangen sie in die Kontaktapparate. Behufs Erreichung einer möglichststen Verringerung der Reibungswiderstände, die die Kontaktmasse den Gasen immer darbietet, wird diese in verhältnismäßig breiten Kammern auf Sieben, zwischen denen leere Siebe angebracht sind, so gleichmäßig, wie durch Augenscheinnahme zu erzielen ist, aus-

gebreitet. Um die breiten Kontaktkammern genau temperieren zu können, sind sie (*D. R. P.* 143593) mit Temperierrohren durchzogen, welche gleichzeitig als Träger der Siebe für die Kontaktsubstanzen dienen (s. Bd. VII, 193).

Die Absorption des Schwefelsäureanhydrids erfolgt in RABESchen Reaktionstürmen (s. Bd. IX, 387), welche durch Wärmeableitung temperierbar sind. In diesen gelingt es, mit gegenüber den üblichen Absorptionstürmen verringertem Reaktionsraum stark rauchende Säure zu erhalten.

Die Beaufsichtigung der Anlage wird durch automatische Apparate nach dem RABESchen Meßverfahren für Gase und Flüssigkeiten (*D. R. P.* 11019 u. 112835), sowie durch die in der *Ch. Ztg.* 1901, 345 veröffentlichte Analysiermethode wesentlich vereinfacht (Bd. III, 570; Citometer).

Wird die Analyse der Röstgase mittels der REICHschen Methode nach der Absorption des SO_3 bei Verwendung von 10 *ccm* Jodlösung und *a ccm* Aspiratorwasser durchgeführt, und ergab sich vor der Umsetzung bei Verwendung der gleichen Menge Jodlösung *b ccm* Aspiratorwasser, so berechnet RABE die Umsetzung nach der Formel $\frac{(b-a)}{b-6} 100 = x$, wobei *x* die Umsetzung bedeutet. Die Zahl 6 in der Formel entspricht der Hälfte des für die Analyse angewandten Jods (10 *ccm* Jodlösung = 12 *ccm* SO_2 -Gas).

Nach *Z. angew. Ch.* 1900, 960 ist der Gesamtkohlenverbrauch für die RABESche Methode pro 100 *kg* SO_3 20 *kg* Kohle. Das RABESche System ist in einigen Fabriken in Deutschland und bei den NOBELschen Werken in Preßburg in Betrieb.

4. GRILLO-SCHRÖDER-Verfahren. In Verfolg der S. 284 angeführten günstigen Ergebnisse des Verfahrens von SCHRÖDER und HÄNISCH, welche mittels eines Absorptionsverfahrens durch Wasser gereinigte schweflige Säure auf Platinasbest einwirken ließen, arbeitete die A.-G. FÜR ZINKINDUSTRIE in Gemeinschaft mit M. SCHRÖDER ein Kontaktverfahren zur direkten Verarbeitung der verhältnismäßig dünnen Blende-röstgase aus. Die bei den Versuchen in größerem Maßstabe häufig erforderliche Regeneration der Kontaktmasse führte zur Verwendung wasserlöslicher Sulfate als leicht entfernbare Träger des feinverteilten Platins (*D. R. P.* 102244). Die mit deren Hilfe hergestellte Kontaktmasse erwies sich weniger empfindlich gegen die Verunreinigungen der Röstgase als Platinasbest und ist noch vorzüglich wirksam bei einer prozentual auf die Kontaktmasse sowohl wie auf das relativ angewandte Platin erheblich geringeren Platinmenge als Asbestmasse. Diesen Vorteilen entsprechend konnte sich bei den angewandten Gasen die Reinigung einfacher, mit geringerem Kraftaufwand gestalten.

In der Folge wandten SCHRÖDER und GRILLO ihr Verfahren auch für Pyrit-röstgase an, wobei jedoch die Reinigungsmethoden sorgfältiger durchgeführt werden mußten, um die Anlage vor zu großen und zu rasch aufeinanderfolgenden Störungen zu bewahren.

Die Gasreinigung erfolgt mittels der von RATH (*D. R. P.* 22118) angegebenen Hilfsmittel. Dabei ist wichtig, durch eine gut wirkende Staubkammer schon vor der nassen Reinigung eine möglichst vollkommene Entstaubung zu erreichen; hierfür erweisen sich die HOWARD-Staubkammer (S. 220) und die Gasfilter (S. 221) als besonders vorteilhaft.

Die dann folgende Kühlung geschieht ähnlich wie beim Freiburger Verfahren (S. 291) mittels eines in Blei ausgeführten, manchmal mit Wasser gekühlten, genügend langen Kanalstückes. Bei nicht ausreichender Kühlwirkung schaltet man noch ähnlich konstruierte, mit Wasser gekühlte Gaskühler ein, wie solche von JUNG & LINDIG, Freiberg, gebaut werden (s. S. 154, Schwefeldioxyd).

Die weitere Reinigung erfolgt mittels langsamer Filtration der Gase durch Kokstürme, in welchen die Geschwindigkeit des Gasstroms höchstens 6 *cm* in der

Sekunde beträgt. Zur Entfernung von Staubansammlungen werden sie von Zeit zu Zeit sturzweise mit verdünnter Schwefelsäure berieselt. Bei den verhältnismäßig hoch arsenhaltigen Gasen, wie sie beispielsweise Rio-Tinto-Pyrite liefern, empfiehlt es sich, vor die Kokstürme noch einen Reinigungsturm mit locker eingesetzten Füllkörpern aus säurebeständigem keramischem Material (ähnlich wie bei den Glovertürmen) einzuschalten.

Zur wirksamen Vermeidung von Verstopfungen wird die Füllung konstant mittels eines langsamen Stromes verdünnter Schwefelsäure berieselt und Vorkehrung getroffen, daß bei Zugminderungen im Turm ebenfalls eine sturzartige Berieselung erfolgen kann. Auf die Kokstürme folgen große, mit feinkörnigem Koks gefüllte Reinigungskästen, wie sie beim RABESchen (S. 296) und TENTELEWSchen System (S. 301) beschrieben sind, welche nicht nur die Reinigung beenden, sondern das Gas auch von den aus den Türmen mitgerissenen staubförmigen Schwefelsäureteilchen befreien.

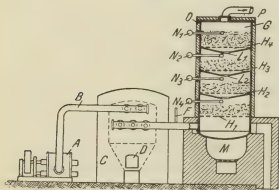


Abb. 140.

Kontaktapparat nach GRILLO-SCHRÖDER. A Rotationsgebläse; B Zuleitung für gereinigte Röstgase; C Überhitzer; D Feuerung desselben; F Thermometer; G Kontaktkessel; $H_1 - H_4$ Siebe für die Kontaktmasse; $L_1 - L_2$ Lochplatten; $N_1 - N_4$ Thermometer; M Feuerung; O Isolation; P Gasabfuhrrohr.

Für die sich anschließende Trocknung benutzen SCHRÖDER und GRILLO nur einen mit konz. Schwefelsäure berieselten Trockenturm, weil die Kontaktmasse wenig empfindlich gegen Feuchtigkeit ist. Für eine dauernde, konstant gute Umsetzung ist jedoch eine vollkommenere Trocknung durch 2 hintereinandergeschaltete Trockentürme erforderlich, von welchen der erste mit 63° B \acute{e} . Säure und der zweite mit 66° B \acute{e} . Säure zu berieseln ist. Die für gute Wirksamkeit räumlich groß dimensionierte Reinigungsanlage steht in Gegensatz zu anderen Kontaktsystemen im Freien und erfordert, da keine Tauchung der Gase stattfindet, einen ver-

hältnismäßig geringen Kraftverbrauch zur Gasbewegung. Diese kann mittels Kompressoren oder vorteilhafter mit Rotationsgebläsen, z. B. solchen von JÄGER, Leipzig (Bd. IX, 287), welche sich gegen erheblichen Gegendruck bewährt haben, erfolgen. In Amerika werden rotierende Gebläse schon seit langer Zeit angewandt (Z. angew. Ch. 1913, I, 495) und mit einer Eintrittsaugung von etwa 38 mm und einem Austrittsdruck (bei Turmabsorption) von 25 mm betrieben.

Die Prüfung der Gase auf Reinheit erfolgt mittels der bei den Verfahren der BASF (S. 293) und RABE (S. 296) angegebenen Methoden.

Kontaktmasse. Als Träger für das Platin verwenden GRILLO-SCHRÖDER gewöhnlich Magnesiumsulfat. Dieses wird (D. R. P. 128554) zu einer wasserfreien Salzmasse verschmolzen und granuliert. Die Körner werden mit Wasser, in welchem die nötige Menge Platinsalz aufgelöst ist, besprengt, und in einem heißen Luftstrom direkt im Kontaktkessel bei einer Apparateanordnung, wie sie Abb. 140 zeigt, getrocknet. Diese ist dem DEACON-Verfahren zur Chlorgewinnung (Bd. III, 392) nachgebildet (s. auch Bd. VII, 193). Zu diesem Zwecke wird zunächst auf das unterste Sieb eine dünne Schicht trockenen Salzes oder eines anderen indifferenten Materials gebracht, um ein späteres Durchschmelzen der wasserhaltigen Körner durch die Siebe zu verhindern. Alsdann wird nach erfolgter Anheizung des Überhitzersystems das Gebläse a in Gang gesetzt und Luft mit einer Temperatur von 200–300° in den unteren Kesselteil eingeblasen. Sobald die untere Deckschicht des Siebes heiß

geworden ist, wird eine dünne Lage des platinieren Salzes darauf ausgebreitet. Die krystallwasserhaltigen Salze blähen sich durch die Wirkung der Wärme auf und sintern dann zu einem schwammigen Aggregat zusammen. Ist die erste Schicht durch den Heißluftstrom zur Trockne gebracht, so wird analog bei weiterem schichtweisen Auftragen des Materials verfahren, bis der untere Kesselteil annähernd gefüllt ist. Durch diesen sukzessiven Aufbau der Masse wird eine möglichst gleichmäßige Porosität und Kanalbildung in der gesamten Füllung herbeigeführt. Nach Beschickung dieses Kesselteils wird die in der Mitte mit einer Übertrittsöffnung versehene, Bd. VII, 193 beschriebene Lochplatte L_1 und darüber die Siebplatte H_2 für die zweite Schicht aufgelegt. Diese ebenso wie die übrigen Schichten werden genau in gleicher Weise wie die unterste eingetragen. Nach Abschluß des Apparats mit dem Deckel und Verbindung des Ableitungsrohrs P mit den Absorptionsapparaten wird die Luft abgestellt und das Gebläse auf die Röstgase umgeschaltet. Die Reduktion des Platins geht ohne Beihilfe anderer Substanzen beim Überleiten des heißen SO_2 -Luftgemisches von selbst vor sich. Zumischung organischer Körper, welche später verbrennen, wie Zucker, Leim u. s. w., kann die Reduktion des Platins beschleunigen und die Porosität der Masse durch die Gasbildung erhöhen.

Kontaktapparate. Die GRILLO-SCHRÖDERSchen Kontaktapparate sind nach den Bd. VII, 188 geschilderten Gesichtspunkten konstruiert. Über je 1 oder 2 Schichten sind Temperaturmeßstellen angebracht. Im technischen Betriebe findet sowohl die in Abb. 140 gezeigte, wie eine durch 2 hintereinandergeschaltete Kontaktkessel getroffene Anordnung Verwendung, wobei die Füllung mit Kontaktmasse gleichfalls in der geschilderten Weise erfolgt. Bei einer derartigen Schaltung ist Vor-sorge getroffen, daß der erste dicht auf den Überhitzer folgende Kessel auch in der durch Abb. 140 gezeigten Weise heizbar ist. Von dieser Möglichkeit wird bei Inbetriebsetzung des Systems nach Stillständen oder bei Beschickung mit frischer Masse sowie bei Nachlassen der Wirksamkeit einer Masse, namentlich wenn es infolge zu großen Feuchtigkeitsgehalts der Gase hervorgerufen wurde, Gebrauch gemacht. An Stelle der Überhitzer, wie sie Abb. 140 zeigt, werden auch solche mit stehenden Rohren, wie sie Bd. III, 392, Abb. 163 ersichtlich sind, benutzt (*Z. angew. Ch.* 1912, 723). In Amerika (*Z. angew. Ch.* 1913, I, 495) verwendet man senkrechtstehende Kontaktkessel von 1,83 m Durchmesser und 2,6 m Höhe, welche in 5 horizontale Abteilungen geteilt sind. Jede enthält eine Siebeinlage, auf der die Kontaktmasse in einer Tiefe von 0,36–0,4 m mit einem Zwischenraum von 0,15 m bis zur nächsten Einlage eingefüllt ist. Zwischen einzelnen Lagen befinden sich die oben beschriebenen durchlochten Übertrittsplatten (L). Die Gase treten unten in den Kessel ein und oben aus.

In England, wo während des Krieges viele Fabriken, darunter eine Anzahl Regierungswerke, nach diesem Verfahren (*J. Ch. I.* 1919, 369) ohne Wissen und Einwilligung der Patentinhaber errichtet wurden, geschieht eine Vorwärmung der gereinigten Röstgase durch Wärmeaustausch mit den heißen Kiesenröstgasen sowie mit den die Kontaktkessel verlassenden SO_3 -Gasen. In einem Kontaktkessel sind in 4 gleichmäßigen Lagen für eine Produktion von $12,5 t = 12700 kg$ Schwefeltrioxyd auf den Tag 4500 kg Kontaktmasse, welche 0,3% Platin enthält, verteilt, wobei die erste Lage auf 380° , die zweite auf 470° , die dritte auf 460° und die vierte auf 440° erhitzt wird. Durch die erwähnte Anordnung der Vorwärmung der Gase ist für diese kein Heizmaterial erforderlich. Es wird stündlich zur Kontrolle der Schwefeldioxyd-gehalt in den Eintritts- und Austrittsgasen bestimmt. Nach einer Anzahl Beobachtungen, auch in anderen Werken, beginnt die Reaktion

bei 330–340° und ist bei 425° am günstigsten; doch ist zwischen 400–435° praktisch kein bemerkbarer Unterschied zu konstatieren. Die oben erwähnte Ausnutzung der großen Wärme der umgesetzten Gase zur Vorwärmung der in den Kessel eintretenden Gase wird schon seit geraumer Zeit bei den modernen GRILLO-SCHRÖDERSchen Kontaktkesseln durchgeführt. Der dabei erzielte Wärmeaustausch ist für die Umsetzung günstig und gestattet die Durchströmung der Kontaktmasse durch die Gase von oben nach unten (s. Bd. VII, 200). Die GRILLO-SCHRÖDERSche Kontaktmasse ist von gut gleichbleibender Wirksamkeit, solange Arsen und Feuchtigkeit (auch Fluorverbindungen) von ihr ferngehalten werden. Nach den Laboratoriumsversuchen von REESE (*J. Ch. I.* 1903, 348ff.) beeinträchtigt ein verhältnismäßig großer Wassergehalt ihre Umsetzungsfähigkeit nicht. Dem entspricht in der Praxis der Umstand, daß eine Masse längere Zeit bei relativ hohem (0,1–0,2 g Wasser im *cbm*) Feuchtigkeitsgehalt der Gase mit zufriedenstellender Umsetzung arbeiten kann. Es treten dabei, oft erst nach Verlauf von Wochen, Schwankungen in der Umsetzung bis zu 5 % auf. Ein Steigern der Eintrittstemperaturen kann die Massen wieder verbessern, während ein mehrstündiges Durchblasen von Luft bei Umsetzungstemperatur ihre gute Wirksamkeit wieder herstellt, vorausgesetzt, daß sie nachher nur mit gut getrockneten Gasen (von höchstens 0,01–0,02 g Wasser im *cbm*) in Berührung kommen. Ähnliche Erscheinungen wurden auch beim Betrieb des TENTELEWSchen Systems bei Platinasbestmasse beobachtet.

Je nach der mehr oder minder großen Sorgfalt, mit der die Gasreinigung erfolgt, kann die Kontaktmasse $\frac{1}{2}$ Jahr bis mehrere Jahre ohne Unterbrechung in Betrieb bleiben. Nach dieser Zeit sinkt die Wirksamkeit der Masse meistens derart, daß sie in der Bd. VII, 199 geschilderten Weise regeneriert werden muß. Eine Regeneration nach D. R. P. 115333 wird technisch nicht durchgeführt. Regenerierte Masse wirkt ebensogut wie neue. Die Regenerationen lassen sich im Lauf einer Reihe von Jahren mit gleichem Erfolge beliebig oft wiederholen. Nach einer Betriebszeit von meist 10 Jahren werden sie jedoch so häufig nötig, daß man die Masse auf Platin verarbeiten muß (s. Bd. VII, 199). Hierbei wurde vielfach ein noch nicht sicher aufgeklärter Betriebsverlust von rund 20 % gegen das ursprünglich in der Masse enthaltene Platin festgestellt. Dieser ist wahrscheinlich auf die große Zahl von Regenerationen der Kontaktmasse zurückzuführen; hierfür spricht auch der Umstand, daß bei einer Anzahl günstig arbeitender Anlagen ein derartiger Verlust nicht beobachtet wurde.

Kühlung. Die den Kontaktapparat verlassenden Gase werden mit Hilfe möglichst langer Leitungen einer Luftkühlung ausgesetzt, die durch Wasserberieselung des letzten Endes vor der Absorption vervollkommen wird. In manchen Fällen genügte eine Luftkühlung allein, wenn sie durch ein 50 m langes Eisenrohr bewirkt wurde (*Z. angew. Ch.* 1913, I, 495). Erforderlich ist eine Abkühlung bis auf etwa 50–60°. Für die Absorption werden nebeneinander meist Oberflächenabsorption, durch Überstreichenlassen der anhydridhaltigen Gase über Absorptionssäure in langen horizontalen Zylindern und folgende Tauchung der Gase durch Säure geeigneter Konzentration oder Berieselung der Endgase mit solcher, in mit Quarzbrocken gefüllten Absorptionstürmen, angewendet.

In England (*J. Ch. I.* 1919, 369) werden für eine tägliche Produktion von 25 400 kg SO_3 2 parallele Reihen von je 3 derartigen Türmen verwendet. In Amerika sind niedere Absorptionstürme von nur 4,7 m Höhe mit günstigem Erfolg in Gebrauch. Die dem unten eintretenden Gase entgegenfließende Säure wird durch einen konstant zulaufenden Strahl von 75 % iger Säure in einer dem FAURE-

KESSLERSchen Kühler (s. S. 268) ähnlichen Einrichtung auf Handelskonzentrationen verdünnt.

An Ausbeute in bezug auf den verbrauchten Schwefel erzielen mehrere der erwähnten neueren englischen Fabriken (l. c.) im Durchschnitt 94,5%, hiervon 91,5% aus der Absorptionsanlage und 3,0% aus der Reinigung, hier aus den bei der Abröstung entstandenen geringen Trioxydmengen gebildet. An Verlusten in bezug auf den angewendeten Schwefel ermittelten sie:

Nicht umgesetztes Schwefeldioxyd	4,2%
Nicht absorbiertes SO_3 und Säurenebel	0,6%
In der Trockensäure gelöstes SO_2	0,3%
Gasleckagen und sonstige Verluste	0,4%
Gesamtverlust	5,5%

Nach dem GRILLO-SCHRÖDERSchen Verfahren waren vor dem Krieg in Deutschland 7, im übrigen Europa 18, im übrigen Ausland 6 Systeme (2 in Südafrika, 1 in Mexico, 1 in Brasilien, 1 in Chile und 1 in Australien) in Betrieb. In Amerika errichtete die NEW JERSEY ZINK COMP. eine Anzahl von Anlagen nach diesem System, deren Zahl nicht genau feststellbar ist.

5. Verfahren der TENTELEWSCHEN CHEMISCHEN FABRIKEN. Trotzdem dieses Verfahren unstreitig viele Analogien mit demjenigen der BASF besitzt, ist es in seiner heutigen Gestalt, deren vorzügliche apparative Durchbildung ein Verdienst des Obergeringieurs HARMUTH ist, wesentlich von jenem System unterschieden, so namentlich in der Gasreinigung (Feinkoksfiltration anstatt Wassereinstäubung), in der Stufentrocknung, im Kontaktkessel und im Wärmeaustausch. Die aus den vielen Analogien der Verfahren entstandenen Patentstreitigkeiten beider Firmen haben sich dahin erledigt, daß sie in eine Interessengemeinschaft mit gegenseitigem Erfahrungsaustausch über ihre Systeme miteinander getreten sind.

Von den Patenten seien die wichtigsten nachstehend wiedergegeben:

- a) Verfahren: *R. P.* 6691, 6692 [1902], 10880 [1906]; *D. R. P.* 178762, 227095; *E. P.* 11969 [1902], 20952 [1904], 23419 [1909]; *A. P.* 792205, 937148.
 b) Einzelne Teile des Verfahrens: Gasreinigung. *R. P.* 8845 [1904]; *D. R. P.* 194176, 230585. Kühlung. *D. R. P.* 244838. — Absorptionsturm. *R. P.* 15586 [1909]; *D. R. P.* 211999; *E. P.* 22095 [1907].

Gasreinigung. Die aus dem Kiesofen kommenden Röstgase, welche auf einer Stärke von 6–7% SO_2 gehalten werden, passieren eine gut wirkende mehretagige Staubkammer (*D. R. P.* 194746, 230585), welche eine völlige Verbrennung von sublimiertem Schwefel gewährleistet. An die Staubkammer ist direkt der TENTELEWSche Kühler (Bd. VII, 292, Abb. 126) angeschlossen. Dieser ist in seinen wesentlichen Bestandteilen aus Blei gegossen. Die Gase treten mit 400–500°, nach den Patentangaben noch heißer, in den oberen, aus Gußeisen hergestellten ausgemauerten Stützen *d* der Abb. 126 ein, und gelangen mit normaler Lufttemperatur durch *e* in die Weiterleitung. Der über der Kammer *f* liegende Teil des Kühlers, sowie der schmiedeeiserne Kühlmantel sind von einem am unteren Ende gezeichneten gußeisernen Ring getragen, welcher auf 4 Füßen ruht. Die sich durch die Kühlwirkung abscheidende Schwefelsäure tropft in den Trog *g* und läuft aus der Schnauze mit etwa 52° B ϕ . kontinuierlich ab. In dem Kühler setzen sich infolge der günstigen Abkühlungsverhältnisse keine festen Inkrustationen an; sondern er scheidet die Hauptmenge des Arsens in Form eines Schlammes ab, welcher etwa alle 4 bis 6 Wochen durch Einspritzen eines starken Wasserstrahls durch die Stützen *p* ohne jede Betriebsstörung abgespült wird und sich in der Wanne *g* sammelt, von wo er durch die Schnauze herausgekrückt wird. Die aus dem Kühler austretenden Gase werden in 2 geräumigen, hintereinander folgenden Koksfiltern entnebelt. Diese sind derartig konstruiert, daß auf einem aus säurebeständigen Ziegelsteinen hergestellten Steinrost erst grobstückiger Koks gelagert wird und darauf Koksstücke von sich allmäh-

lich verringernder Größe sorgfältig geschichtet werden. Das erste Filter wird mit größeren Schichten und einer Wasserstrahlpülung versehen, die seine zeitweise Reinigung gestattet, während ein Reservefilter eingeschaltet ist. Das folgende zweite Filter erhält

Koksschichten von so feinem Koks, daß seine oberste Lage eine Korngröße von 1 mm besitzt. In das erste, auf den Kühler folgende Filter treten die Gase von unten ein und oben aus, in das folgende zweite jedoch von oben ein und unten aus. Diese Anordnung hat den Zweck, daß beim Passieren der großen Koks-oberfläche des letzteren Filters die Staubteile sich möglichst vollständig in den obersten Koksschichten absetzen. Sind diese Lagen für Staubteile nicht mehr aufnahmefähig, so entfernt man ihre oberste Schicht durch entsprechende seitliche Öffnungen und erneuert nötigenfalls den abgezogenen Teil, eine Reinigung, die nur einmal im Jahre erforderlich ist. Eine neue Form der Filter s. *D. R. P.* 230 585.

Die Gaswaschung, welche auf die Filtration folgt, geschieht mit TENTELEWSCHEN Tauchglockenwäschern (*D. R. P.* 211 999, Abb. 141).

Diese können, wie in der Abbildung, übereinander angeordnet werden. In jeder der in dieser gezeigten 3 Kammern tritt das Gas durch den Einleitungsstutzen *b* unter die Glocken, welche durch Teile ihrer Ränder an einzelnen Stellen mit der Wand der jeweiligen Kammer verbunden sind. Der Rand der Glocken wird mit mehreren parallel übereinanderliegenden, gegeneinander versetzten Lochreihen *d* versehen. Die Summe der Kreisinhalte der kleinumigen Durchlochungen muß mindestens gleich dem Kreisinhalt der Eintrittsöffnung *b* sein. Gelangt das Gas unter die Glocke, so weicht das Waschwasser bis zu den Lochreihen zurück, und das Gas passiert die Löcher, wodurch es in zahlreiche kleine Bläschen verteilt wird, welche beim Durchstreichen der Flüssigkeit aufs innigste mit ihr in Berührung kommen. Durch die vielen kleinen Gasströme erfolgt ein die Mischwirkung erhöhendes, derartig lebhaftes Schäumen und Spritzen, daß der Raum zwischen Glocke und Kammerwand mit Flüssigkeitströpfchen erfüllt wird. Ist das Waschwasser in der untersten Kammer verschlammmt, so läßt man zur obersten Frischwasser mittels des Rohres *f* zulaufen. Ihr Wasser fließt durch den Überlauf *g* in die mittlere Kammer, deren Wasser nach der untersten durch den Überlauf *g*,

Abb. 141. Tauchglockenwäscher der TENTELEWSCHEN CHEMISCHEN FABRIK, Petersburg.

A Querschnitt; B Grundriß.
a–*a*₂ Behälter; *b* Gaseinleitungsrohre; *c* Tauchglocken; *d* für den Gasdurchtritt durchlochte Ränder derselben; *e* Kühlgefäße; *f* Säurezuleitungsrohre; *g* Zirkulationsrohre für die Behälter untereinander; *h* Abflußrohr.

verdrängend, so daß der entsprechende Teil ihres Inhalts durch Siphon *h* ausfließt. Hauptsächlich zur Entfernung jeder Spur von Chlor (s. S. 296) aus den Gasen werden dem Waschwasser mehrmals täglich je einige *ccm* Natriumhydroxydlösung zugefügt. Das entstehende Bisulfit wirkt als Antichlor.

Die Trocknung der Gase geschieht, nachdem sie ein kleines Koksfilter zum Abstreifen des mitgerissenen Säurenebels passiert haben, stufenweise in 3 aus Bleiblech hergestellten, mit härtestem Hüttenkoks gefüllten Kokstürmen, bei ganz besonders sorgfältiger Verteilung der Rieselsäure. Der erste, der Vortrockner, hat die größte Menge Feuchtigkeit aufzunehmen, weshalb sich die Konzentration seiner Säure meist auf $60-62^{\circ} \text{Bé.}$ einstellt. Die ablaufende Säure wird nach der Verstärkung wieder mittels Pulsometer in den erforderlichen Mengen auf die Zulaufkästen der Trockentürme aufgepumpt. In analoger Weise geschieht der Betrieb der folgenden Trockentürme. Beim zweiten derselben wird jedoch die Konzentration der Rieselsäure auf $64-65^{\circ} \text{Bé.}$ und beim letzten auf 66°Bé. gehalten. Die Kontrolle der Trocknung erfolgt durch Feststellung des Feuchtigkeitsgehalts mittels zweier mit Phosphor-pentoxid gefüllter U-Röhrchen, durch welche während eines halben Betriebstages $\frac{1}{2} \text{ cbm}$ zu prüfenden Gase gesaugt wird. Gut getrocknete Gase sollen im *cbm* nur einen Feuchtigkeitsgehalt von mehreren *mg* besitzen. Ein höherer Feuchtigkeitsgehalt bewirkt Schwankungen in der Umsetzung der Kontaktmasse, ein solcher von einigen *cg* Wasser bereits Korrosionen des Vorwärmers (s. unten unter Bd. VII, 191, Abb. 75). Vor Eintritt in die Kontaktapparate ist durch Abzweigung dünner, mittels Hähne abschließbarer Röhren die Möglichkeit zur Analyse geschaffen. Die Prüfung auf Arsen, welche namentlich bei Neuanlagen oder beim Wechseln des verarbeiteten Pyrits von Wichtigkeit ist, wird, wie S. 293 angegeben, ausgeführt. Die aus dem letzten Trockner austretenden Gase werden unter Vermittlung eines Ausgleichkessels von einem entsprechend dimensionierten Kompressor angesogen und durch einen Druckausgleichskessel über den Kontaktapparat in die Absorptionsapparate gepreßt.

Als Kontaktapparat wird der Bd. VII, 192, Abb. 76 beschriebene Kontaktkessel, welcher mit dem Bd. VII, 191, Abb. 75 geschilderten Temperaturregulator (Vorwärmer) zusammengeschaltet ist, benutzt. Der obere Teil des Kontaktkessels besitzt einen Durchmesser von 4 *m*. Die Asbest-Platin-Kontaktmasse wird derart verteilt, daß zwischen den Türmchen dieses oberen Teiles eine Partie locker eingelegt wird, die einen größeren Platingehalt besitzt als die im unteren Teil von 1 *m* Durchmesser auf die Siebbleche gelagerte Kontaktmasse. Entsprechend der Bd. VII, 192 bereits geschilderten Wirkungsweise treten die Gase durch *H* mit einer Temperatur von 270° ein, verteilen sich durch das Sieb *I* und passieren infolge des großen Durchmessers langsam die hochprozentige Kontaktmasse. Beim Eintritt durch *O* ist der größte Teil der Gase umgesetzt und die Temperatur auf die günstigste Reaktionswärme gestiegen. Dadurch, daß im unteren Teil des Kessels der Platingehalt der Kontaktmasse verringert ist, wird die günstigste Reaktionstemperatur nicht überschritten, so daß die Gase mit $400-450^{\circ}$ austreten. An den Eintritt *U* des Kontaktkessels ist ein Überhitzer angeschlossen, derart, daß die Gase durch ihn, ohne in den Regulator treten zu müssen, gelangen können. Dieser Überhitzer (Abb. 142) besteht aus einem vertikalen Rohrbündel mit unten geschlossenen Röhren, welche durch die Feuerungsgase einer entsprechend angelegten Feuerung erhitzt werden. In diese geschlossenen Röhren werden die zu erhitzenden Gase derart eingeführt, daß sie kühlend auf die Rohrböden wirken und sich dabei erhitzen. Diese Art von Überhitzern gestattet ein sehr rasches Erhitzen der Gase. Es leiden jedoch die äußeren Heizrohre stark durch die Feuerung. Der Umstand,

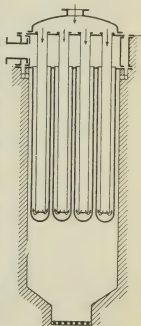


Abb. 142. Überhitzer der TENTELEWSCHEN CHEMISCHEN FABRIK, Petersburg.

daß Reserveteile erforderlich sind, ist aber nicht schwerwiegend, weil nur bei seltenen Störungen oder bei Inbetriebsetzung des Systems eine Auswechslung nötig ist. Erreicht man mit Hilfe dieses Überhitzers eine Einleitung der Umsetzung, so daß die Gase mit $350-400^{\circ}$ aus dem Kontaktkessel austreten, so wird der Hilfsapparat aus- und der Vorwärmer eingeschaltet. In diesem letzteren kondensiert sich im Anfang seiner Benutzung leicht etwas Säure, so daß ein Ablaßrohr an der tiefsten Stelle seines Bodens vorzusehen ist. Durch beständige Regulierung des Ventils *V* (Bd. VII, 191, Abb. 75) lassen sich die günstigsten Umsetzungstemperaturen so genau und sicher einstellen, daß bei frischer Masse Umsetzungen bis 99% erfolgen und ständig mit Leichtigkeit eine solche von 97% erzielt wird.

Schwankungen in der Umsetzung können durch mangelhafte Trocknung herbeigeführt werden. Das Sinken der Umsetzung läßt sich häufig durch Steigern der Eintritts- und Umsetzungstemperaturen wieder verbessern, wenn es auch tagelang dauern kann, bis sie ihre normale Höhe wieder erreicht hat. Besser gelangt man zu diesem Ziel mittels Durchblasens von trockener Luft durch die Kontaktmasse. Wenn infolge guter Wirksamkeit dieser letzteren die Reaktionstemperaturen etwas zu hoch gegangen sind, so können sie durch Zumischen von kalten Röstgasen durch eine mittels eines Ventils an die Eintrittsleitung *U* (Bd. VII, 191, Abb. 75) angeschlossene kleine Rohrleitung innerhalb weniger Stunden wieder auf die normalen Grenzen zurückgeführt werden.

Kühlung. Die aus dem Wärmeaustauschapparat mit einer Temperatur von etwa $200-240^{\circ}$ austretenden Gase werden mittels einer zur Vorkühlung möglichst langen Leitung durch die Rohre eines derart freistehenden Rohrbündelkühlers ohne Mantel geleitet, daß sie durch die Rohre strömen und die Luft diese durchstreicht. Dadurch erzielt man eine Kühlung bis auf $50-80^{\circ}$.

Die Absorption für eine Produktion von 10000 kg SO_3 in 24 Stunden erfolgt in 3 hintereinandergeschalteten zylindrischen Kesseln, deren Deckel mit je 4 parallel geschalteten Tauchglocken versehen sind. Diese weisen sämtlich die im *D. R. P.* 211999 beschriebenen mehrfachen Lochkränze auf. Jeder Kessel steht in einem Eisenblechbehälter, in welchem beständig Kühlwasser unten zu- und oben abfließt. Im ersten und zweiten Absorber wird der Zulauf der konz. Schwefelsäure so geregelt, daß ein Ablauf von 25–28% igem Oleum und darüber erzielt wird. Der dritte wird mittels verdünnter zufließender Schwefelsäure auf Monohydrat gehalten. Die Konzentration dieses letzten Absorbers wird einer besonders sorgfältigen analytischen Kontrolle unterworfen (s. S. 316). Der frei erfolgende Ablauf ist so ausgestaltet, daß er leicht zu beobachten ist. Ein schwaches Rauchen desselben zeigt dessen höchste Konzentration an und ist ein Zeichen, daß die Säure durch vermehrten Zulauf verdünnter Schwefelsäure auf einem um einige Prozent geringeren Konzentrationsgrad gehalten werden muß. Auf das Austrittsrohr des letzten Absorptionsapparats ist ein geräumiges zylindrisches, im Innern horizontale Siebblecheinlagen mit gegeneinander versetzten Löchern tragendes Rohr angebracht, in welchem durch Vernichtung der Stoßkraft der Säurepartikelchen die mitgerissenen Säurenebel kondensiert werden. Ihre Verdichtung ist derart vollkommen, daß die entweichenden Gase unbedenklich durch ein 5 m langes, über das Dach des Absorptionshauses ragendes Rohr ins Freie geführt werden können. An Stelle eines solchen Kondensators lassen sich auch analog wirkende Einrichtungen verwenden, z. B. derartige, wie sie bei KESSLER-Apparaten (s. S. 275) und den Turmverfahren (s. S. 258) beschrieben sind. Die aus dem Abgasrohr entweichenden Gase werden vorteilhaft so geleitet, daß sie stets leicht zu beobachten sind. Ist die Absorption vollkommen, so entweicht ein

farbloses Gas, das höchstens durch schwache dunstige Wölkchen getrübt ist. Diese verstärken sich bis zu einem weißen Streifen, sowie der Endabsorber ungünstiger arbeitet.

Eine schematische Übersicht über das TENTELEW-System gibt Abb. 143 wieder.

Das TENTELEWSche Verfahren arbeitet äußerst exakt und gestattet, sowohl hochprozentiges Oleum wie chemisch reine Schwefelsäure, auch Akkumulatoren-säure zu gewinnen. Es ist in Rußland, Deutschland, Rumänien, Italien und England verbreitet.

6. Das HERRESHOFF-System (GENERAL CHEMICAL CO.) arbeitet mit ähnlichem Wärmeaustausch wie das TENTELEW-Verfahren, sucht jedoch mit Hilfe einer Kombination

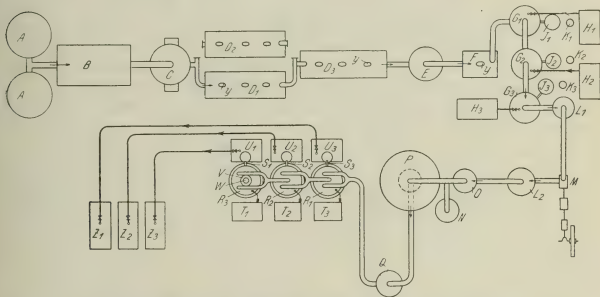


Abb. 143. Schema einer Kontaktanlage für Schwefelsäure nach TENTELEW.

A Mechanische Röstöfen; B Staubkammer; C Kühler; D₁, D₂ Kokskasten; D₂ Reservekokskasten; E TENTELEWScher Wäscher; F Abstreifer; G₁–G₃ Trockentürme; H₁–H₃ Vorratsbehälter für die Trockentürme; J₁–J₃ Ablaufbehälter für die Trockentürme; L₁ Druckausgleichskessel; M Kompressor; L₂ Vakuumausgleichskessel; O TENTELEWScher Wärmeaustauschapparat; N Überhitzer; P Kontaktkessel; Q Luftkühler; R₁–R₃ Absorptionsapparate; S₁–S₃ Überlaufgefäße für dieselben; T₁–T₃ Vorratsbehälter für Säurezulauf; U₁–U₃ Montejus; V Kondensationsrohr für Säurenebel; W Gasableitungsrohr ins Freie; Z₁–Z₃ Vorratsreservoirs.

von 2 Kontaktkesseln und 2 Röhrenvorwärmern die für Erzielung der höchsten Ausbeuten nötige Temperaturregulierung zu erreichen (A. P. 719332, 719333, 737625). Die Gasbewegung erfolgt durch Kompressoren oder Rotationsgebläse. Die Absorption (A. P. 722981, 737233) der Hauptmenge des Schwefelsäureanhydrids findet mittels Oberflächenabsorption in langen, in Kühlwasserbehältern stehenden Kesseln statt, in denen die umgesetzten Gase dicht über die Oberflächen der absorbierenden Schwefelsäure streichen. Dadurch wird Oleum bis zu 27° Bé. hergestellt. Die hierbei nicht absorbierten SO₃-Gase treten zur Endabsorption in einen auf dem Prinzip der BASF (s. S. 293, Abb. 137) beruhenden Absorber mit Tauchglocke ein. Diese letztere ist jedoch trichterförmig und besitzt einen horizontalen durchlochenden Rand, durch dessen Löcher die Gase in feine Strahlen zerlegt werden, welche die Flüssigkeit in kräftige, die Absorption fördernde Bewegung versetzen. Während der Absorption fließt Schwefelsäure von 93% H₂SO₄ in dem Maße zu, daß die Konzentration der Schwefelsäure konstant bleibt. Der Apparat ist mit Innen- und Außenkühlung durch Wasser versehen. Die aus ihm entweichenden Abgase enthalten nur 0,005% SO₃.

Das erste derartige System der GENERAL CHEMICAL CO. ist seit dem Jahre 1902 mit ein und derselben Kontaktmasse fast ununterbrochen im Betrieb und war die erste Fabrikanlage in Amerika für ein Kontaktverfahren, welches Pyritröstgase benutzte. Infolge von Patentsstreitigkeiten mit der BASF fand eine Einigung dadurch statt, daß die GENERAL CHEMICAL CO. alle Patente der BASF, von M. L. B., der TENTELEWSCHEN chemischen Fabrik sowie von RABE erwarb. Durch Austausch gegenseitiger Erfahrungen wurde das HERRESHOFF-Verfahren vervollkommen. Es hat in Amerika infolge des zuverlässigen Betriebs und guter Ausbeuten große Verbreitung erlangt.

7. Verfahren von M. L. B. Dieses Verfahren, welches früher nach dem WINKLERSCHEN System in einer von M. L. B. verbesserten Modifikation (s. S. 291) arbeitete, erstrebte, angeregt durch deren Erfolge, eine möglichst vollkommene Ausnutzung der Wirksamkeit der Katalysatoren durch Variierung der Temperaturen, bei denen sie zur Wirksamkeit gelangen. Von den Chemikern KRAUS und v. BERNECK der M. L. B. wurde nämlich die Beobachtung gemacht, daß die größten Reaktionsgeschwindigkeiten, selbst bei Anwendung besonders guter Katalysatoren, wie es feinverteiltes Platin ist, erst bei denjenigen Temperaturen eintreten, bei welchen die prozentuale Ausbeute an Schwefeltrioxyd schlecht zu werden beginnt (vgl. die S. 285 angeführten Arbeiten und Tabellen von KNIETSCH). Daraus schlossen sie, daß eine Vereinigung beider günstigen Momente nicht möglich ist, wenn man den ganzen Kontaktraum auf gleichen Temperaturen hält. Durch ihre Versuchsarbeiten, welche im wesentlichen in F. P. 307624 [1900] und E. P. 1385 [1901] niedergelegt sind (s. auch D. R. P. 105876, 109483), erzielten sie tatsächliche Erfolge in der Weise, daß in einer ersten Reaktionszone (einem kleineren Kontaktapparat) die Temperaturen so hoch (530°) gehalten wurden, daß möglichst schnell der größte Teil (75–80%) des SO_2 zu SO_3 oxydiert wurde, worauf eine Abkühlung der Reaktionsgase ev. mit kalten, den Reaktionsprozeß nicht störenden Gasen, auf etwa 400° stattfindet, bei welcher Temperatur die zweite Kontaktzone durchstrichen wird. Ein zweiter, technisch bequemer Weg zur Ausführung ihres Verfahrens besteht darin, daß man den Kontaktraum sehr lang auseinanderzieht und die mit etwa 530° eintretenden Gase allmählich bis zu ihrem Austritt aus dem Kontaktraum auf etwa 430° herabkühlt (s. D. R. P. 119505, wo ein für das Verfahren geeigneter Kontaktkessel von der Form des GRILLOSCHEN Kessels, s. S. 299, beschrieben ist).

Ein langgestreckter Apparat in der Form der Drehrohröfen für die Umsetzung gemäß der geschilderten Theorie, welcher als Kontaktmaterial mit Eisenvitriol imprägnierte Abbrände bewegte (D. R. P. 139554), erwies sich als technisch nicht verwertbar.

Am günstigsten werden die Verhältnisse, wenn man das in der ersten Kontaktzone gebildete Schwefeltrioxyd durch Absorption entfernt.

Für das Verfahren erwiesen sich als wirksame Katalysatoren: 1. Platin, 2. Vanadinsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure sowie die komplexen Verbindungen, welche diese Säuren miteinander zu bilden vermögen. 3. Die Oxyde und Sulfate des Eisens, Kobalts, Nickels, Kupfers, Silbers, Mangans, Chroms, Urans u. s. w. 4. Die Sauerstoffverbindungen des Cers, Didyms, Lanthans, Zirkons, Thors, Titans, Siliciums und einer großen Anzahl seltener Elemente. 5. Mischungen der erwähnten Katalysatoren untereinander (s. auch Bd. VII, 675).

Von den unter der dritten Gruppe genannten Verbindungen sind Nickel und Kobaltsulfat am wirksamsten; sie sind wirksamer als Vanadinsäure. Bezüglich Kontaktgifte s. Bd. VI, 670.

Technisch durchgeführt wird das Verfahren mittels der in Abb. 144 wieder-gegebenen Apparatur.

Die aus der Staubkammer austretenden SO_2 - und O -haltigen, warmen und unreinen Kieselöfengase werden in R_1 – R_3 einem Kühl- und Reinigungsprozeß unterworfen und hierauf durch den in die Staubkammer oder die Kieselöfen eingebauten Röhrenapparat E hindurchgeleitet, in dem sie durch die abziehenden heißen Röstgase erhitzt werden. Diesem Apparat gibt man zweckmäßig die Form der bekannten *Ekonomiser* (Bd. III, 637) und versieht ihn mit Vorrichtungen zum Abstreichen des sich ev. ansammelnden Flugstaubes. Die Maschinerie der Schaber setzt man am besten in einen geschlossenen Kasten, oder man dichtet sie mit anderen geeigneten Verschlüssen (Stopfbüchsen) gegen die aus der Kammer herausdrängenden Gase ab. Die am besten auf über 500° in E erhitzten gereinigten Gase läßt man hierauf in den heizbaren Kontaktraum O_1 eintreten. Dort wird der größte Teil des SO_2 in SO_3 umgewandelt. Die Gase passieren dann den Gegenstromapparat V_1 , in welchem sie ihre Wärme mit den entgegenströmenden Gasen austauschen. Die so gekühlten Gase werden in dem entsprechend

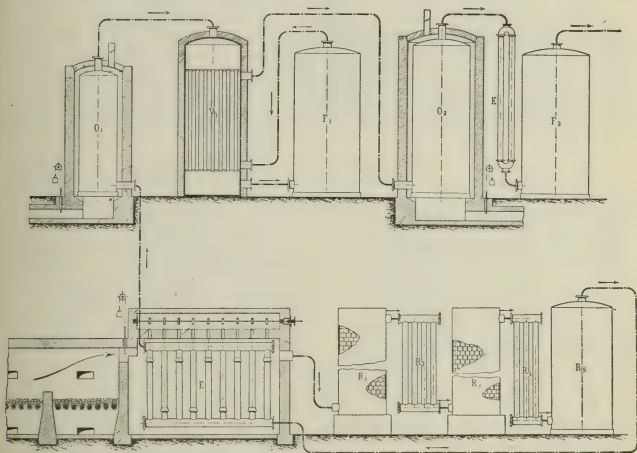


Abb. 144. Apparatur des Verfahrens von M. L. B.

eingerichteten Gefäß F von ihrem SO_3 -Gehalt befreit und dann in den Gegenstromapparat V_1 zurückgeführt, in dem sie von neuem erhitzt werden. Sie gelangen darauf in den Katalysatorraum O_2 , vor dessen Eingang ebenfalls eine Vorkühlung zur Temperaturregelung angebracht ist. In O_2 wird wieder der größte Teil des noch vorhandenen SO_2 zu SO_3 oxydiert. Man kühlt hierauf die aus dem Oxydierer O_2 heraustretenden Gase in der Kühlung K herab und gewinnt das in ihnen enthaltene SO_3 durch Absorption mit konz. Schwefelsäure im Gefäß F_2 .

Die Anordnung der Reihenfolge der Apparate kann in beliebiger Weise geändert werden (E. P. 2368 [1901]). Als wichtigste Möglichkeiten werden folgende angeführt: 1. Die aus R_3 austretenden gereinigten Gase werden im Gegenstromvorwärmer V_1 erwärmt und treten dann in Kontaktapparat O_2 . Von da werden sie in den Gegenstromapparat V_1 zurückgeleitet, in dem sie unter Abgabe ihrer Wärme die zuströmenden Gase vorwärmen. Nach Absorption des SO_3 im Apparat F_2 werden die Gase im mit Röstgas erhitzten Vorwärmer E erwärmt und dann durch den Kontaktapparat P_1 geleitet, gekühlt und in F_1 zur Absorption gebracht.

2. Die gereinigten Gase werden in der unter 1. geschilderten Weise bis durch den Kontaktapparat O_2 geführt, dann jedoch im Gegensatz zu 1 in K gekühlt, in F_2 von SO_3 befreit, in E aufs neue erhitzt, im Kontaktapparat O_2 umgesetzt, wieder durch den Vorwärmer V zurückgeleitet und endlich in F_1 von neugebildetem SO_3 befreit.

3. Die in R_1 gereinigten Kieselöfengase werden durch E erhitzt, in O_1 katalysiert, in E gekühlt, in F_1 von SO_3 befreit, in V erhitzt, in O_2 katalysiert, nach V zurückgeleitet und in F_2 nochmals von SO_3 befreit.

Für einige Kontaktmassen ist Vorsorge getroffen, daß eine Regulierung der Temperatur innerhalb oder außerhalb des heißen Kontaktraums erfolgen kann (*D. R. P.* 113 932).

Für die geschilderte Anordnung der Apparatur beanspruchen die betreffenden Patente die Erreichung erheblich erhöhter Ausbeute bei bedeutend verminderter Katalysatormenge.

Dasselbe Ziel für Platinkontakt erstrebt das *D. R. P.* 169 728 derselben Firma (Erreichung hoher Ausbeuten bei Anwendung beschränkter Platinmengen). Darnach müssen die Gase eine erste Reaktionszone, in welcher die Temperatur auf 450–550° gehalten ist, passieren, wo sich infolge der großen Reaktionsgeschwindigkeit mittels einer etwa 0,2% Platin enthaltenden Kontaktmasse ein großer Teil, etwa 75% des SO_2 , zu SO_3 mit größerer Schnelligkeit oxydiert, als man mit derselben Platinmenge bei 400° erreichen könnte. Die Gase werden dann auf 400° abgekühlt und in die zweite Reaktionszone eingeführt, wo das übrige Schwefeldioxyd mit einer Platinmasse von 2% *Pt*-Gehalt oxydiert wird. Die zur Absorption dienenden Apparate sind aus Gußeisen hergestellt und mit Außenkühlung versehen. In ihnen werden die schwefelsäureanhydridhaltigen Gase in feiner Verteilung durch Schwefelsäure entsprechender Konzentration hindurchgepreßt. Bezüglich der Regeneration der Kontaktmasse s. Bd. VII, 199 (*D. R. P.* 135 887).

8. Verfahren des VEREINS CHEMISCHER FABRIKEN, Mannheim (Allgemeines s. S. 290). Die Verwendung von Metalloxyden als Kontaktsubstanzen für Schwefelsäuredarstellung (s. Bd. VII, 197), wofür sie wegen ihrer geringeren Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen von sehr heiß filtrierte Röstgasen besonders geeignet scheinen, erfordert so hohe Umsetzungstemperaturen (500–700°), daß einerseits die quantitative Umsetzung behindert wird, andererseits ein Teil der Umsetzungsprodukte sich wieder dissoziiert. Die Methode bedingt deshalb die Anwendung eines zweiten Katalysators, der die Umsetzung zu Ende führt. Die technische Verwendung der katalysierenden Wirkung von Eisenoxyd, u. zw. in Form von Kiesabbränden, gelang in vollkommener Weise dem VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN, Mannheim (s. Theoretisches, S. 290 und Bd. VII, 197; *D. R. P.* 106 715, 107 995, 108 445/46, 136 134, 142 410, 142 855, 154 084). Für das Verfahren erreichen die Erfinder die unbedingt notwendige Gleichmäßigkeit der Korngröße des Abbrandes dadurch, daß sie den zum Abrösten in Stückkiesöfen bestimmten Pyrit mit Hilfe eines wenig Bedienung erfordernden Systems von Brechern und Sortiersieben vorbereiten. Das Abrösten dieses Erzes erfolgt unter Benutzung von vorgetrockneter Luft in mit Eisenplatten luftdicht gepanzerten Kilns mit Drehrosten (s. Bd. VII, 387). Bezüglich Abröstung in Feinkiesöfen s. S. 309. Diese Trocknung der Luft mit konz. Schwefelsäure beugt dem Versagen der Eisenoxydkontaktmasse durch Feuchtigkeit vor. Die mittels des Abbrandkontaktes größtenteils umgesetzten Gase werden nach ihrer Befreiung von dem gebildeten Schwefelsäureanhydrid und nach trockener Reinigung in einem sinnreich konstruierten Apparat mittels Platinasbests so vollkommen weiter umgesetzt, daß sich eine Gesamtausbeute von 94–95% in bezug auf nutzbaren Schwefel erzielen läßt.

Die Trocknung der Luft geschieht in Tontürmen, welche mit Monohydrat berieselt werden. Die Verwendung dieser höchstkonzentrierten Schwefelsäure ist erforderlich, da geringere Konzentrationen die Trocknung zu unvollkommen bewirken. Welche Wassermengen unter Umständen zu entfernen sind, erläutern die Angaben WINTERLERS (*Ch. Ztg.* 1906, I, 87) für die Anlage in dem an der See gelegenen Buffalo, wo fast stets eine mit Wasserdampf gesättigte Luft in Betracht kommt. Bei einem Gehalt derselben von 12 g Wasser im *cbm* sind für die bei Verarbeitung von 3000 kg Pyrit nötigen 13300 *cbm* Luft 159,6 kg Wasser zu entfernen.

Durch entsprechend einreguliertes Arbeiten eines Ventilators, der hinter dem System eingeschaltet werden kann, wird das Durchsaugen der getrockneten Luft durch die Roste der Kilns bzw. die Weiterbewegung der Röstgase bewirkt. Die Öfen für die Umsetzung mittels Pyritabbrandes sind in Abb. 145 veranschaulicht.

Die Anlagen des VEREINS CHEMISCHER FABRIKEN sind aus einzelnen Systemen zusammengestellt. Ein jedes verbrennt im Tage 3000 kg Pyrit. In den Röstöfen (Kilns) a_1 – a_4 mit Drehrosten wird mittels trockener Luft, welche bei f_1 – f_4 unter die Roste tritt, der Pyrit abgeröstet. Die Trocknung der Luft erfolgt in tönernen Türmen e , in welche sie bei d eintritt, durch Berieselung mit höchst konz. Schwefelsäure. Um eines völlig trockenen Pyrits sicher zu sein, muß dieser vor der Beschickung einige Zeit in einem vor Witterungseinflüssen geschützten Schuppen lagern. Sämtliche Verschlüsse der Arbeitsöffnungen c werden durch Schrauben- und Bügelverschlüsse mit Asbestpappe gedichtet und gegen gehobelte Flächen angepreßt. Von den Stückkiesöfen werden für jedes System 8 derart zusammengestellt und betrieben, daß auf jeden in regelmäßigen Zeitabschnitten täglich 375 kg Erz aufgegeben werden. Um die nötige Gleichmäßigkeit in der Gasentwicklung zu erzielen, wird jede 2 Stunden ein korrespondierendes, d. i. gegenüberliegendes Paar Öffnungen mit gleich großen Querschnitten mit einem normal abbrennenden Pyrit beschickt (beispielsweise lassen sich die S. 210 erwähnten decrepitierenden Pyrite nicht ohne weiteres wegen ihres ungleichmäßigen Abbrennens verwenden). Für die Verarbeitung von Feinkies werden die Stückkiesöfen mit HERRESHOFF-Öfen (Bd. VII, 389) kombiniert, wobei erstere lediglich dem Zwecke dienen, den für den Kontaktschacht nötigen Abbrand zu liefern. Die Verbrennung wird so geleitet, daß Röstgase von 7–7½ % SO_2 entstehen. Die von dem Röstgut b (Abb. 145) abziehenden Röstgase gelangen im Sinne der Pfeilrichtungen in den 2–3 m hohen Umsetzungsschacht $g_1 g_2$, der mit Stückkiesabbränden von möglichst gleichmäßiger Korngröße gefüllt ist und durch die Hitze der Röstgase auf schwacher Rotglut (etwa 700°) gehalten wird. Diese Höhe der Temperatur ist sowohl zur Erzielung einer guten Umsetzung, wie zur Vermeidung der Bildung von Eisensulfat erforderlich. Der ganze Ofen ist, wie auch auf Abb. 145 angedeutet, mit Eisenplatten gepanzert, um einen Zutritt feuchter Außenluft durch das Mauerwerk zu verhüten (s. S. 308). Die Abhaltung von Feuchtigkeit vom Eisenoxydkontakt ist nicht nur zur Verhütung des Versagens der Kontaktwirkung erforderlich, sondern auch, um die Bildung von Schwefelsäure aus dem Anhydrid hinter dem Kontakt-

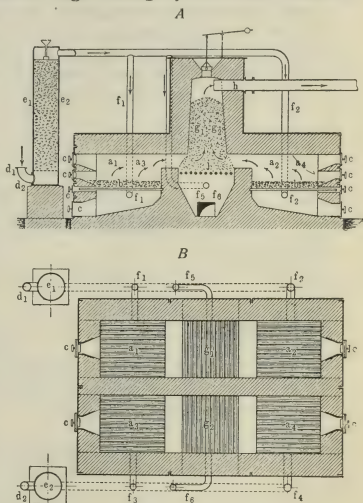


Abb. 145. Kontaktofen für Pyritabbrand des VEREINS CHEMISCHER FABRIKEN, Mannheim.
A Querschnitt; B Grundriß.

spielsweise lassen sich die S. 210 erwähnten decrepitierenden Pyrite nicht ohne weiteres wegen ihres ungleichmäßigen Abbrennens verwenden). Für die Verarbeitung von Feinkies werden die Stückkiesöfen mit HERRESHOFF-Öfen (Bd. VII, 389) kombiniert, wobei erstere lediglich dem Zwecke dienen, den für den Kontaktschacht nötigen Abbrand zu liefern. Die Verbrennung wird so geleitet, daß Röstgase von 7–7½ % SO_2 entstehen. Die von dem Röstgut b (Abb. 145) abziehenden Röstgase gelangen im Sinne der Pfeilrichtungen in den 2–3 m hohen Umsetzungsschacht $g_1 g_2$, der mit Stückkiesabbränden von möglichst gleichmäßiger Korngröße gefüllt ist und durch die Hitze der Röstgase auf schwacher Rotglut (etwa 700°) gehalten wird. Diese Höhe der Temperatur ist sowohl zur Erzielung einer guten Umsetzung, wie zur Vermeidung der Bildung von Eisensulfat erforderlich. Der ganze Ofen ist, wie auch auf Abb. 145 angedeutet, mit Eisenplatten gepanzert, um einen Zutritt feuchter Außenluft durch das Mauerwerk zu verhüten (s. S. 308). Die Abhaltung von Feuchtigkeit vom Eisenoxydkontakt ist nicht nur zur Verhütung des Versagens der Kontaktwirkung erforderlich, sondern auch, um die Bildung von Schwefelsäure aus dem Anhydrid hinter dem Kontakt-

ofen zu verhindern, da diese zu rascher Zerstörung der eisernen Rohrleitungen führen würde.

In dem Kontaktschacht werden bei sorgfältiger Betriebsführung 65–70 % des Schwefligsäuregehalts der Röstgase in Schwefelsäureanhydrid umgesetzt und dann der Rest des Gases durch die Rohrleitung *h* nach den Kondensationsanlagen weitergeführt. Der Eisenoxydkontakt wirkt gleichzeitig als Drehrostfilter (s. S. 221).

Der Arsengehalt der Röstgase ist für die Umsetzung nicht störend, sondern beeinflusst diese so günstig, daß der VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN sogar das D. R. P. 154084 für Verwendung von arsenhaltigem Eisenoxyd als Katalysator nahm; er ließ es jedoch wieder fallen. Praktisch läßt man das Arsen im Eisenoxydkontakt sich nur auf 2 %, höchstens bis auf 4 % anreichern. Man hält dieses Maß bei

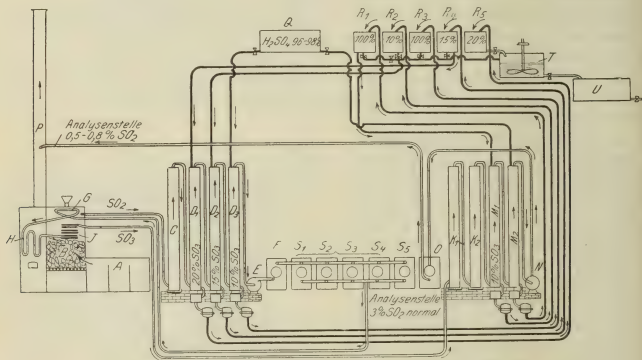


Abb. 146. Schema für das Verfahren des MANNHEIMER VEREINS CHEMISCHER FABRIKEN nach Ch. Ztg. 1906, 89.

A Pyritofen; B Eisenoxydkontakt; C Kühlturm; D_1 – D_3 Absorptionstürme; E Ventilatoren; F Kokskasten; S_1 – S_5 mit Schlacken gefüllte Kasten; G durch Pyritgase erhitzter Vorwärmer; H befeuerter Vorwärmer; J Platinkontakt; K_1 , K_2 Kühler; M_1 , M_2 Absorptionstürme; O Kokskasten; P Kamin; Q, R_1 – R_5 Säureverteilungskästen; T Mischgefäß; U Sammelreservoir.

Rio-Tinto-Kiesen inne, wenn man täglich etwa 200 kg der Abbrände mittels der Drehroste entfernt. Der weitere Verlauf der Fabrikation ist aus Abb. 146 ersichtlich (Ch. Ztg. 1906, 89).

Die den Abbrandkontakt verlassenden Gase passieren zwecks Luftkühlung eine lange gußeiserne Rohrleitung und dann einen eisernen, an der Außenseite mit Wasser berieselten Kühlturm. Die Wasserberieselung wird so reguliert, daß die austretenden Gase lauwarm sind. Die nun folgende Absorption geschieht in gußeisernen, mit Quarz oder sonstigem säurebeständigen Material gefüllten Absorptionstürmen (D_1 – D_3), in welchen dem Gasstrom konz. Schwefelsäure entgegengesetzt. Diese 3 Absorptionstürme sind mit den später folgenden M_1 , M_2 , welche zur Absorption des Schwefeltrioxyds, das durch den Platinkontakt gebildet wird, dienen, in der Weise zu einem System vereinigt, daß jeweils die letzten Türme dieser beiden Absorptionen mit der gleichen, etwa 96–98 % igen Schwefelsäure beriesel werden. Die dabei erhaltene 100 % ige Säure wird in hochstehende Behälter gedrückt und dient

alsdann zur Berieselung des zweiten Turmes der zweiten Absorption. In analoger Weise wird der zweite Turm der ersten Absorption berieselt, und die Säure verläßt nach der Berieselung des ersten Turmes der ersten Absorption das System als 25–28 % iges Oleum. Es ist hierbei darauf zu achten, daß die letzten Absorptionstürme nicht oder kaum rauchen, da sonst Verluste an Säure entstehen würden.

Nach der Absorption des Schwefelsäureanhydrids in den runden Türmen $D_1 - D_3$ werden die Gase, am zweckmäßigsten durch Zwischenschaltung des Ventilators E , zwecks Entfernung von Monohydratnebeln und den letzten Spuren von Arsen nacheinander durch einen Kokskasten F und die mit basischer Hochofenschlacke von Linsengröße beschickten Kästen $S_1 - S_5$ getrieben. Der Kalkgehalt dieser Schlacken absorbiert die letzten Spuren von Monohydrat unter Gipsbildung, während das wasserfreie SO_3 nicht aufgenommen wird. Es ist beachtenswert, daß die basische Schlacke Sulfidverbindungen enthält, welche jedenfalls in der Weise wirken, daß die in den Gasen enthaltenen Arsenverbindungen in Arsensulfid übergeführt

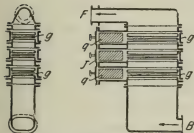


Abb. 147. Platinkontaktapparat
des VEREINS CHEMISCHER
FABRIKEN, Mannheim.

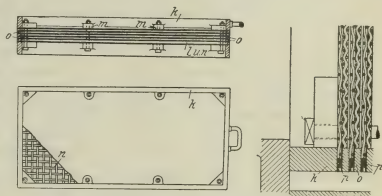


Abb. 148. Platinkontaktelement des VEREINS
CHEMISCHER FABRIKEN, Mannheim.

und niedergeschlagen werden. Nach WINTERER ist die basische Schlacke nicht mehr brauchbar, wenn sich kein Sulfid mehr in ihr nachweisen läßt.

Die so gereinigten Gase gelangen zwecks Erwärmung auf die für den Platinkontakt nötige Temperatur zunächst durch einen über dem Eisenoxydkontakt liegenden Vorwärmer G , welcher durch die Hitze der Röstgase beheizt wird, und alsdann durch einen mittels Feuerung betriebenen Überhitzer H , welcher die Gase auf eine Temperatur von 340° erwärmt.

Der Platinkontakt (*D. R. P.* 142855) ist in einem gußeisernen Gehäuse (Abb. 147) angeordnet.

Im mittleren Teil sind die Kontaktelemente g untergebracht. Den vorderen Abschluß dieses Teiles bildet die Vorstellplatte J , an der luftdicht schließende Türen angeordnet sind, durch welche das Ein- und Ausbringen der Kontaktelemente g während des Betriebs in wenigen Minuten geschehen kann. Der Gaseintritt erfolgt bei B , der Austritt bei F . Das Platinkontaktelement (Abb. 148) selbst besteht aus 2 gußeisernen Rahmen k , zwischen denen die entsprechend präparierten Asbestgewebe durch Schrauben m eingespannt sind. Um ein gleichmäßiges Durchstreichen der Gase auf der ganzen Fläche des Gewebes zu gewährleisten, ohne die Durchlässigkeit zu beeinträchtigen, sowie um die Asbestgewebe l gegen ein Ausweichen nach oben oder unten zu schützen, sind zwischen den einzelnen Geweben je ein weitmaschiges Drahtgeflecht n und ein schmiedeeiserner dünner Rahmen o angeordnet. Rahmen, Drahtgeflecht und Asbestgewebe sind durch Asbestzwischenlagen p so

untereinander abgedichtet, daß das Element in seinem äußeren Umfang einen vollständig dichten Abschluß bildet. Zur Erzielung des dichten Abschlusses zwischen Element und seiner Auflage sind sowohl die Gleitflächen der Rahmen *k* wie die Auflageflächen der Teile *O* bearbeitet, so daß das umzusetzende Gas nur die Kontaktelemente durchstreichen kann und jeder andere Weg ausgeschlossen ist. Um eine Abkühlung der Elemente nach der Türseite hin zu verhindern, ist zwischen Tür und Kontaktelement ein leicht zu handhabender Isoliereinsatz *q* (Abb. 147) vorgesehen. Die eingespannten platinieren Asbestgewebe besitzen eine derartige Maschenweite, daß sie dem Gasstrom nur einen Widerstand entgegensetzen, der etwa 3 cm Wassersäule entspricht. Jedes der 30 netzartig gewobenen Asbesttücher wird mit 25 g Platin imprägniert.

Das Imprägnieren der Tücher erfolgt nach dem WINKLERSchen Verfahren (Bd. VII, 195) in der Weise, daß man sie zuerst mit der entsprechenden Menge alkalisch gemachten Platinchlorids trinkt, dann ameisensaures Natrium zusetzt, erwärmt und nach erfolgter Reduktion das Platin auswäscht und trocknet. Insgesamt dienen demnach bei diesem Verfahren 750 g Platin (Tagesproduktion 3–4000 kg H_2SO_4) zur Umsetzung von etwa 25–35 % der erzeugten Röstgase. Da sich die platinieren Tücher nach einigen Wochen mit etwas Flugstaub bedecken, der aus dem beschriebenen Schlackensand stammt, ist es notwendig, sie dann herauszunehmen und durch Auswaschen mit 2 % iger Salzsäure zu reinigen, worauf die Tücher nach erfolgtem Trocknen wieder betriebsbereit sind. Bei dem Waschen der Tücher sowohl, wie infolge der Einwirkung des beständig durchstreichenden starken Gasstroms treten Platinverluste ein, nach WINTELER auch durch eine Sublimation, wofür ein analoger Fall bei der Chlorerzeugung nach DEACON vorliegt. Nach Verlauf einer gewissen Betriebsperiode muß deshalb eine neue Platinierung erfolgen. Der Platinverlust beträgt etwa 0,005 g für 100 kg erzeugter Schwefelsäure. Der Asbest wird mit der Zeit mürbe und brüchig, so daß er etwa jedes Jahr erneuert werden muß.

Die den Platinkontakt verlassenden Gase werden wieder, wie vorhin beschrieben, zunächst in 2 Kühltürmen K_1 , K_2 (Abb. 146) gekühlt und in 2 Absorptionstürmen in der angegebenen Weise von Schwefelsäureanhydrid befreit. Die Abgase gelangen dann mit einem Gehalt, der bei einem auch nur einigermaßen sorgfältigen Betrieb nicht über 0,5 % SO_2 beträgt, in den Kamin *P*.

Ein Nachteil dieses Kontaktverfahrens ist, daß $\frac{2}{3}$ der ganzen Produktion als trübe Säure erhalten wird, welche bis 0,7 % Ferrisulfat enthalten kann, während nur $\frac{1}{3}$, bei geeigneter Betriebsführung etwas mehr, in Form klarer Säure anfällt.

Diese Nachteile treten gegenüber der vorteilhaften Fabrikation nach diesem System zurück, weil weder in der organisch-chemischen Industrie zum Sulfurieren, noch in der Petroleumindustrie ein wasserhelles Produkt verlangt wird und auch für die Sprengstoffindustrie ein solches kein unbedingtes Erfordernis ist.

Von Patenten dieser Gruppe von Verfahren ist folgendes erwähnenswert: Die Bd. VII, 197 berührten D. R. P. 163835 und 179588 der CHEMISCHEN FABRIK A.-G. HEUFELD & HILBERTS sind technisch nicht zur Ausführung gekommen.

An Versuchen, die unbedingt nötige Gleichmäßigkeit der für den Kontaktschacht erforderlichen Abbrandmengen durch Brikettierung zu erreichen, hat es nicht gefehlt (D. R. P. 121906; A. P. 949947), ohne daß sie zu Betriebsvorteilen geführt hätten. Durch Gemische von Oxyden der Eisengruppe mit oxydierenden Substanzen läßt sich die katalysierende Wirkung ersterer erhöhen (D. R. P. 238371), noch besser durch die Abwesenheit von Arsen erfordernde Platinierung (D. R. P. 140353, s. Bd. VII, 197).

9. Anhang. Bezüglich neuerer Verbesserungen einzelner Teile der Kontaktschwefelsäureverfahren seien die unter Gasreinigung (Bd. VI, 25), Kontaktapparate (Bd. VII, 188), Kontaktmassen (Bd. VII, 195), Reaktions-türme (Bd. IX, 387) gemachten Angaben durch nachfolgende Angaben ergänzt.

Gasreinigung von Staub: mit Hilfe von Baumwollmaterialien (*D. R. P.* 456 524); mit Elektrizität (*D. R. P.* 270 757); von Arsen: Filtrieren durch poröses, trockenes Aluminiumsulfat (*D. R. P.* 221 487); Filtration durch Ton (*BASF*, *D. R. P.* 159 976); durch Ferrisulfat und darauffolgendes Besprühen in einer Reihe von Kammern (*E. P.* 9868 [1910]; *F. P.* 415 658); durch trockenes CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 (*A. P.* 989 801); durch Metalloxyde (*A. P.* 1103 522).

Katalysatoren. So wenig Erfolge den in das Patent von DE HAËN (*D. R. P.* 128 614) gesetzten Erwartungen für Verwendung von Vanadinsäure als Katalysator, auch bei Benutzung von Permutit durch die *BASF* (*D. P. a.* 74 226, *E. P.* 2354 [1913], 8462 [1914]) als Kontaktträger, entsprachen, so große Hoffnungen setzt man jetzt auf das Silbervanadat als Kontaktkörper (*Bayer*, *D. R. P.* 280 960). Das *D. R. P.* 266 190 von CONICHELON S. A., Antwerpen, benutzt Vanadate als Kontaktmassen. Siehe auch GENERAL CHEMICAL CO., *A. P.* 1183 414.

Mischungen von Chromoxyd und Zinnoxid, welche bei Unempfindlichkeit gegen Arsen bei 430–480° mit einer Ausbeute von etwa 90% wirksam sein sollen, verwenden *A. P.* 1204 141/43, 1227 044. Letztgenanntes Oxyd kann auch ersetzt werden durch die Oxyde anderer Schwermetalle *Pb*, *Sb*, *Cd* (*E. P.* 110776 [1916]); Aluminiumsulfat als Katalysator *D. P. a.* 15803; Aluminiumoxyd und Palladium als Katalysator *A. P.* 1111 502.

Chrom oder dessen Legierungen, wie Chromeisen, Vanadineisen, Silicium-Mangan-Eisen, Silicium-Aluminium-Mangan-Eisen sind als Kontaktsubstanzen wirksamer als Mangan-, Uran- und Molybdäneisen. Das Molybdäneisen enthält am besten 50–60% Molybdän. Die erforderliche Temperatur zur Überführung von SO_2 in SO_3 beträgt 400–550° (*D. R. P.* 274 345). Die als Platingifte bekannten Selen- und Tellurverbindungen als Kontaktsubstanzen für Schwefelsäureanhydridbildung s. *A. P.* 1103 017 [1914]; Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen in metallischem Zustand oder Gemische dieser mit feinverteiltem Palladium, Platin und Silber s. *E. P.* 12981 [1913]; Nickel bei Gegenwart von Silicium *A. P.* 1143 332; Poröse Metalle *F. P.* 457 569, *E. P.* 7839 [1913], 25702 [1911]; Silicium und Bormetall *D. R. P.* 278 402. Kontaktapparate: MOREAUS Kontaktkessel *A. P.* 884 600.

Absorption. COTTRELL (*D. R. P.* 208 740, *A. P.* 866 843, 866 844) erhält das sämtliche durch das Kontaktverfahren gebildete Schwefelsäureanhydrid in Form von Schwefelsäure durch geeignete Regulierung von Feuchtigkeit und Temperatur. Die Kontaktgase werden mäßig abgekühlt und dann durch Wasser oder verdünnte Schwefelsäure geleitet, oder diese Flüssigkeiten werden in Staubform in die Gase unter solchen Verhältnissen eingespritzt, daß man die gewünschte Konzentration erhält.

Zur Absorption von Schwefelsäureanhydrid verwendet NAGEL seinen Flüssigkeitsstrahlapparat, der mit Schwefelsäure als Motor betrieben wird (*Ch. Ztg.* 1914, 514)

Sonstige Herstellungsmethoden von Schwefelsäure. *A.* Schwefelsäure aus Sulfaten und Bisulfaten. Darstellung der rauchenden Schwefelsäure und des Schwefelsäureanhydrids aus Ferrisulfat und Pyrosulfaten (s. S. 280) kommt heute wegen ihrer Unrentabilität nicht mehr in Betracht.

Die *D. R. P.* 226 110, 274 873, 204 354, 204 703; *E. P.* 29254 [1914]; *F. P.* 389 898, 400 030 u. a. suchen Schwefelsäure aus Bisulfaten zu gewinnen, indem sie deren Zersetzung bei höherer Temperatur in besonderen Apparaten, in welchen eine

Zumischung von die Reaktion begünstigenden Körpern (Wasser, Bauxit, Aluminiumsulfat, Sand, Silicaten) stattfindet, vornehmen.

Schwefelsäure aus Bisulfat und Anhydrit, beruhend auf der Bildung des Doppelsalzes $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, gewinnt das *E. P.* 117649 [1918]. Über die Darstellung von Glaubersalz und Schwefelsäure aus Bisulfat auf nassem Wege s. Bd. VIII, 462.

Über die Herstellung von Schwefelsäureanhydrid durch Erhitzen von Ammoniumsulfat mit Natriumsulfat vgl. *D. R. P.* 298491 der *BASF* und *D. R. P.* 301791 von DIRKS, der Eisenoxyd verwendet. Bei etwa 250–400° entweicht zuerst Ammoniak und bei hoher Temperatur dann Schwefelsäureanhydrid.

Durch Glühen von Gips, Natriumsulfat und Kohle lassen sich nach *Dingler* 221, 442 schweflige Säure und Fritten zur Glasfabrikation erhalten.

Ein Verfahren von HILBERT (*D. R. P.* 207761), welches die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid in der Glasfabrikation durch Mitverwendung der Sulfate von Calcium und Barium im elektrischen Ofen bei 1250° herbeiführt, soll nach *Ch. Ztg.* 1910, 390 mit Erfolg im großen ausgeführt worden sein.

B. Mit Hilfe von Elektrizität Schwefelsäure zu gewinnen, ist ein Prozeß, der über das Versuchsstadium noch nicht hinausgekommen ist (*J.* 1865, 59; *D. R. P.* 229274; *C. r.* 150, 1517 [1910]).

C. Mit besonderen Oxydationsmitteln. Durch Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Wasserdämpfen auf schweflige Säure versuchten schon HÄHNER und später MACFARLANE (*W. J.* 1855, 49) diese zu Schwefelsäure zu oxydieren, ein Problem, welches das CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE in Nürnberg (*D. R. P.* 157043) in befriedigender Weise unter gleichzeitiger Darstellung von Salzsäure löste. Die resultierende Schwefelsäure ist in geringem Grade salzsäurehaltig. Unter dem Einfluß von durch Quecksilberdampflampen erzeugten ultravioletten Strahlen läßt sich nach *E. P.* 10881 [1904], *D. R. P.* 203541, 217722 schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydieren.

Über Versuche, Schwefelsäure technisch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bzw. diesen enthaltenden Industriegasen in stark saure Ferrichloridlösung herzustellen, s. *D. R. P.* 283601, 286374 und (mit Kupfersulfat in einem Kreislaufprozeß) *Z. angew. Ch.* 1918, 304.

Verwendung der Schwefelsäure. Schwefelsäure findet in den verschiedenartigsten Konzentrationen ausgedehnteste Anwendung zu zahllosen industriellen Zwecken. Für Herstellung der verdünntesten Säure verwendet man gereinigte oder rohe Kammersäure, wenn ungünstige Transportverhältnisse nicht die Verdünnung von die verschiedenen Konzentrationsstadien verlassenden Qualitäten geraten erscheinen lassen. Über die Anwendungsarten der verschiedenen Konzentrationen der Schwefelsäure gewähren die nachfolgenden Angaben einen Überblick.

Verdünnte Schwefelsäure. In sehr verdünntem Zustande findet sie Verwendung in der Gerberei (Bd. VI, 90) und zum Carbonisieren der Wolle (s. Bd. VI, 163), in der Spiritusbrennerei bzw. Hefeherstellung (Bd. I, 695, 703, 707), Stärkezuckergewinnung (s. d.), Verarbeitung der Melasse der Zuckerfabrikation (s. d.), in der Färberei (Bd. V, 187; s. auch Anilinschwarz, Bd. I, 452ff.) und in der Zeugdruckerei. Verdünnte Schwefelsäure in verschiedener Stärke benötigt man in der Galvanotechnik (Bd. V, 632; s. auch galvanische Elemente, Bd. V, 628), in der Metallbearbeitung zum Beizen von Metallen (Bd. I, 205; Bd. IV, 554), ferner in der Landwirtschaft zur Bekämpfung von Unkraut in Südfrankreich (8–14% ige H_2SO_4) (*Naturwissenschaftl. Umschau der Ch. Ztg.* 1904, 90).

Als Akkumulatorensäure wird eine Schwefelsäure von etwa 1,2 *spez. Gew.* (Bd. I, 172) in großen Mengen benötigt. Diese muß nahezu frei von Eisen (der Gehalt darf 0,008 % *Fe* nicht überschreiten) und Arsen sein. Die Herstellung dieser Säure bildet einen Fabrikationszweig vieler Schwefelsäurefabriken. Sehr reine Säure ist auch in der Industrie der Fruchtsäuren (Citronensäure, Bd. III, 572, Weinsäure, s. d.) erforderlich. In der Metallurgie benutzt man Schwefelsäure bei verschiedenen Laugeverfahren, so in der Schwefelsäurelaugerei von Kupfersteinen (Bd. VII, 439) und bei den Goldlaugeverfahren (Bd. VI, 342). Für Gewinnung technischer Gase kommt verdünnte Säure zur Wasserstoff-, Kohlendioxyd- (Bd. V, 39), Schwefelwasserstoff- (s. d.) und Cyanwasserstoffherstellung (Bd. III, 600) in Betracht. (Über den Arsengehalt in technischem Wasserstoffgas s. *Ch. Ind.* 1903.) Außer der hierbei erfolgenden Bildung von Sulfaten sei auf die Herstellung von Aluminiumsulfat und Alaun (Bd. I, 299), Eisensulfat (Bd. IV, 491), Zinksulfat, Kupfersulfat (Bd. VII, 488) und Bariumsulfat (Bd. II, 180) verwiesen. Letzteres wird häufig bei der Herstellung anderer Körper über die Bariumverbindungen abgeschieden; so auch bei der Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd (s. d.). Untergeordnete Verwendung findet die Schwefelsäure in der Mineralfarbenindustrie (s. Bd. III, 529).

Schwefelsäure von der Konzentration der Gloversäure (*spez. Gew.* etwa 1,7, 60° *Bé.*, 78 % H_2SO_4) findet ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von Superphosphat (Bd. IV, 239) und anderen Düngemitteln. Für solche werden schätzungsweise $\frac{2}{3}$ der ganzen Schwefelsäureproduktion verbraucht. Auch Schwefelsäure selbst dient in geeigneter Verdünnung als Düngemittel für kalkigen und dolomitischen Boden. Über Herstellung von Ammoniumsulfat s. Bd. I, 406, Kupfersulfat Bd. VII, 487, Quecksilbersulfat s. d. Wichtige Verwendungsarten sind diejenigen zur Herstellung von anderen Mineralsäuren wie Salzsäure (Bd. IX, 691), Bromwasserstoffsäure (Bd. III, 122), Salpetersäure (Bd. IX, 635) — für letztere wird sowohl Säure von 60°, wie von 66° *Bé.* verwendet — Chromsäure (Bd. III, 550) und von Brom (Bd. III, 96) und Jod (Bd. VI, 536); erwähnt sei auch Chlor (Bd. III, 401).

Bei einigen metallurgischen Lösungsverfahren werden sowohl Gloversäure, wie auch Säure höherer Konzentrationen benutzt; s. Darstellung von Kobalt (Bd. VII, 25), Nickel, Silber, sowie Scheidung von Gold (Bd. VI, 347) und Platin. Die Herstellung von Bichromaten (Bd. III, 558) geschieht gewöhnlich mittels Säure von 60–66° *Bé.*

Bei der Oxydation organischer Verbindungen mit Bichromaten oder Braunstein braucht man Schwefelsäure verschiedenen Prozentgehalts (Bd. I, 197; Bd. II, 303, 679; Bd. V, 436). In der Papierfabrikation wird gewöhnlich Schwefelsäure von 56–58° *Bé.* zur Herstellung von Pergamentpapier (Bd. VIII, 699) verwendet. Sie dient auch als wichtiges Vorreinigungsmittel für zu spaltende Fette und Öle (Bd. V, 436). Bezüglich der Verwendung zur Fettspaltung selbst s. Bd. V, 441 und 443.

Konzentrierte Schwefelsäure von 92–96 % Gehalt (66° *Bé.*) dient zur Herstellung hochprozentiger Mineralsäuren (Salpetersäure, Bd. IX, 691; Flußsäure, Bd. V, 567) sowie von Essigsäure (Bd. V, 4). Sie ist das wichtigste Trockenmittel für Gase (s. S. 198 sowie Bd. III, 392 und 401). Ausgedehnte Verwendung findet sie zur Reinigung von Mineralölen (Petroleum, Erdwachs und Benzol) sowie von Rüböl (Bd. V, 391). Für die Sulfurierung einer ganzen Anzahl von Körpern ist diese Konzentration geeignet. Als ein Sulfurierungsprodukt des Ricinusöls wird das Türkischrotöl erhalten.

Schwefelsäure von 92–100 % dient in Mischung mit Salpetersäure unter der Bezeichnung Mischsäure zum Nitrieren (s. Bd. VIII, 521) vieler organischer Körper (auch Nitrocellulose, Bd. V, 97).

Konzentrierte Schwefelsäure von 96–100% Gehalt (als Handelsmonohydrat gilt 98–100% ige Säure) dient in größerem Umfang als vorgenannte Säure zur Fabrikation von Sulfosäuren organischer Körper, sowie zur Herstellung von Mischsäuren zu Nitrierzwecken, wofür auch eine Beimischung von Oleum zur Mischsäure in Betracht kommt (s. Bd. VIII, 522 sowie Bd. V, 89).

Dieselbe Konzentration ist auch zur Herstellung von Alkylschwefelsäuren (Bd. I, 262), Alkyläthern (s. Bd. II, 1) und Estern organischer Säuren (Bd. V, 20) erforderlich. Nicht unerwähnt möge die Verwendung dieser Schwefelsäure bei der Affinierung des Goldes und des Silbers bleiben.

Oleum (rauchende Schwefelsäure) dient zu Sulfurierungen (s. d.) organischer Verbindungen, Zwischenprodukte und Farbstoffe. Ferner wird es bei den Reinigungsoperationen für Mineralöle und Erdwaxse benutzt. Auch dient es zur Herstellung von höchsten Konzentrationen von Schwefelsäure durch Mischverfahren. Mittels hochprozentigen Oleums bzw. Schwefelsäureanhydrids stellt man die Chlorsulfonsäure (s. d. Bd. X, 320 sowie Saccharin, Bd. II, 350) her.

Analytisches. Von den Verunreinigungen lassen sich Blei, Eisen, schweflige Säure, Flußsäure, Ammoniak mit den für diese Körper empfindlichen Reaktionen nachweisen. Die Reduktionsreaktionen auf Selen mit Ferrosulfat oder schwefliger Säure können bei Gegenwart von viel nitrosen Verbindungen zu Trugschlüssen führen. Eindeutiger sind die Reaktionen mit Kodein (*Ch. Ztrbl.* 1901, I, 1389) und Natriumhydrosulfit (*Z. anal. Ch.* 1913, 534). Nitrose Verbindungen werden durch die Diphenylaminreaktion nachgewiesen. Zur Erkennung von salpetriger Säure neben Salpetersäure benutzt man die verdünnte Lösung eines Gemisches von Sulfanilsäure und Naphthylamin von LUNGE (*Z. anal. Ch.* 1889, 666). Salpetersäure läßt sich neben salpetriger Säure mit Brucin nachweisen, welches bei großem Überschuß von Schwefelsäure nur mit der ersteren, jedoch nicht mit salpetriger Säure die bekannte Rotfärbung gibt. Auch die Methode der Zerstörung der salpetrigen Säure mit Harnstoff vor Ausführung des Salpetersäurenachweises läßt sich gut verwenden. Arsenmengen bis zu einigen hundertstel Prozent lassen sich mit der Reaktion von BETTENDORF (Reduktion mit Zinnchlorür bei Gegenwart von Salzsäure) noch nachweisen. Für noch geringere Mengen wird die Prüfungsmethode von MARSH-LIEBIG angewendet. Häufig benutzt man auch die Methode von GUTZEIT (*J. Ch. I.* 1903, 191), bei welcher man in einem Reagensglas ein Stückchen Zink mit der zu prüfenden Säure behandelt. Die entwickelten Gase werden durch einen Wattebausch filtriert und auf einen Tropfen konz. Silbernitratlösung wirken lassen, welche in einem über die Mündung des Reagensglases gelegten Papierstückchen aufgesaugt ist. Bei Gegenwart von Arsenwasserstoff färbt sich das so imprägnierte Filterpapier gelb (Bildung von $AsAg_3 \cdot 3AgNO_3$). Der gelbe Fleck wird durch aufgetropftes Wasser geschwärzt. Durch Gegenwart von H_2S und PH_3 wird die Reaktion beeinträchtigt. Bei der Probe von RINSCH (*J. pr. Ch.* 24, 244 [1841]) wird blankes Kupfer bei Gegenwart von Salzsäure in die Schwefelsäure gebracht. Das Metall überzieht sich bei Vorhandensein von Arsen mit einem grauen Überzug (As_2Cu_3). Sie wird in Deutschland selten angewendet.

Die quantitative Bestimmung des Gehalts der Schwefelsäure findet, außer mittels Aräometers (s. S. 194), wofür LUNGE (s. Handbuch, S. 334) genaue Temperaturkorrekturen berechnet, in einer gewogenen Probe, am besten mit $n/2$ -Alkalilösung unter Verwendung von Methylorange oder Phenolphthalein als Indikator statt. Bei gewichtsanalytischer Bestimmung der Schwefelsäure wird in bekannter Weise verfahren. Man hat dabei Rücksicht darauf zu nehmen, daß als Verunreinigungen vorhandene Sulfate nicht als Schwefelsäure berechnet werden.

Für die Bestimmung der Ausbeute oder des Umsetzungsgrades beim Kontaktverfahren kann man entweder den SO_2 -Gehalt der Gase vor Eintritt in den Kontaktapparat und nach erfolgter Absorption des gebildeten SO_3 nach der REICHSCHEN Methode (vgl. S. 163) ermitteln und aus der Differenz die Ausbeute berechnen. Vgl. auch RABE (*Ch. Ztg.* 25, 345 [1901]). In manchen Fällen ist es zweckmäßiger und genauer, in den katalysierten Gasen SO_3 neben SO_2 zu bestimmen. Für diesen Zweck wird eine bestimmte Gasmenge durch einen gemessenen Überschuß an $n/10$ -Jodlösung geleitet, das unverbrauchte Jod mit Thiosulfat zurücktitriert, woraus sich die Menge des nicht umgesetzten SO_3 berechnen läßt. Nun wird der Gesamtsäuregehalt der entfärbten Flüssigkeit durch Titration mit Lauge oder Barytlösung (Methylorange als Indikator) bestimmt; aus diesem Summenwert läßt sich mit Berücksichtigung der bei der Reaktion $SO_2 + J_2 + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4$ entstehenden Säuren die Menge an SO_3 und der Umsetzungsgrad berechnen (vgl. A. FRANK, *Papier Ztg.* 1887, 1766; BODENSTEIN und POHL, *Z. Elektrochem.* 11, 378 [1905]).

Untersuchung der rauchenden Schwefelsäure. Betreffs der Probenahme und des Abwägens der Probe muß hier in besonderer Weise verfahren werden. Vgl. darüber LUNGE-BERL (Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., 1910, Bd. I, 472 ff.) und die Angaben von J. B. H. (*A. ch. anal. appl.* 21, 196 [1916]; *Ch. Ztrbl.* 1917, I, 277). Die Einwaage des Oleums kann in dünnwandigen Kugelhöhen oder mittels der Kugelhahnpipette von LUNGE und REY erfolgen. Bei der Analyse bestimmt man durch Titration die Gesamtsäure, die man als SO_3 berechnet. Das zu 100% fehlende, als H_2O angenommen, würde für je 18,016 Tl. H_2O (für die Bildung von H_2SO_4) 80,07 Tl. SO_3 beanspruchen. Dies wird berechnet und das übrigbleibende SO_3 als freies Anhydrid angenommen. Dabei muß aber berücksichtigt werden, daß außer dem Wasser noch andere Bestandteile (Verunreinigungen,

besonders SO_2) vorhanden sind, die von dem Wasser abzuziehen sind. Das SO_2 wird jodometrisch bestimmt. Die (vgl. LUNGE-BERL, a. a. O., S. 477) empfohlene Bestimmung der fixen Verunreinigungen durch Abdampfen dürfte schon insofern von zweifelhaftem Wert sein, da die Verunreinigungen sich beim Abdampfen verändern können. Vgl. MOLDENHAUER (Chem. techn. Praktikum 1911, S. 72), der auch empfiehlt, diese Bestandteile in der Säure selbst quantitativ zu bestimmen. Dies ist aber dann unerläßlich, wenn das Oleum z. B. merkliche Mengen Pb - und Se -Verbindungen enthält, da nicht nur beim Abdampfen die Selenverbindungen flüchtig sind, sondern gleichzeitig auch merkliche Mengen Pb verflüchtigt werden. Bei Gegenwart von Fe , Se - und As -Verbindungen kann die jodometrische Bestimmung der schwefligen Säure nicht direkt in der mit Wasser verdünnten Säure erfolgen; es muß vielmehr das SO_2 bei relativ niedriger Temperatur verflüchtigt und durch Absorption in Jodlösung bestimmt werden. Vgl. H. DITZ und FR. KANHÄUSER (Z. angew. Ch. 31, I, 153 [1918]). Über ein neues Verfahren zur Bestimmung von freiem SO_2 neben SO_3 bzw. Schwefelsäure, das auch für die Bestimmung von SO_2 in Oleum empfohlen wird, vgl. A. SANDER (Z. angew. Ch. 28, I, 9 [1915]; Ch. Ztg. 43, 597 [1919]; 45, 261 [1921]). Eine rasch ausführbare Methode von SETLIK (Ch. Ztg. 13, 1670 [1889]) für die Untersuchung von Oleum, wobei mit Wasser bis zum Aufhören der Nebelbildung titriert wird, wird neuerdings von R. G. PARKER (J. Ch. I, 36, 692 [1917]) als sehr genau empfohlen. Jedoch erscheint dem Verfasser die von RABE (Ch. Ztg. 25, 345 [1901]) angegebene Methode empfehlenswerter und zuverlässiger; sie hat sich in der Betriebspraxis der Oleumfabrikation gut eingebürgert.

Die rauchende Schwefelsäure wird nach ihrem Gehalt an freiem SO_3 gehandelt, derart, daß man z. B. unter „20%igem Oleum“ ein Gemisch von 20 Gew.-T. SO_3 mit 80 Gew.-T. H_2SO_4 versteht.

Von quantitativer Bestimmung verunreinigender Bestandteile sei nur nachfolgendes besonders angedeutet. Eisen bestimmt man durch Reduktion mit reinem Zink und Titration mit Kaliumpermanganat. Bei zu geringen Eisenmengen beeinflussen schweflige Säure und nitrose Verbindungen die Genauigkeit so sehr, daß man dann besser die colorimetrische Rhodaneisenmethode von LUNGE (s. Lunge-Berl I, 466) anwendet. Arsen wird in einer verdünnten Probe von 20–50 g nach Anwendung der Schwefeldioxydreduktionsmethode für die Arsensäure mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt, durch Auflösen in Ammoniumcarbonat von Schwefel und den anderen in Betracht kommenden Sulfiden getrennt und aus der Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure wieder ausgefällt und auf einem getrockneten Filter gewogen. Über titrimetrische Methoden, von denen diejenige von HERMANN am zuverlässigsten ist, s. LUNGE, Handbuch, S. 419. Sehr kleine Mengen Arsen lassen sich annähernd durch Vergleichen von nach MARSH-LIEBIG erhaltenen Arsenspiegeln bestimmen. Nitrose Verbindungen (N_2O , NO , HNO_2) werden mittels des Nitrometers von LUNGE (s. Salpetersäure sowie LUNGE, Handbuch) in einer besonders für Schwefelsäure modifizierten Form des Apparats bestimmt. Zur Bestimmung der salpetrigen Säure bzw. der Nitrosylschwefelsäure wird mit $n/2$ -Kaliumpermanganatlösung titriert, wobei die nitrose Säure in das Permanganat einlaufen muß (s. LUNGE, Handbuch, S. 426).

Wirtschaftliches. Die Weltproduktion an Schwefelsäure wurde vor dem Kriege auf etwa 4,5–5 Million. t geschätzt. Davon entfielen auf Großbritannien und Irland etwa 1 Million t, Frankreich 1,35 Million. t, Italien 0,63 Million. t, Belgien 0,3 Million. t, Schweden 0,13 Million. t, Rußland 0,23 Million. t, Vereinigte Staaten 1,2 Million. t.

In Deutschland wurde erzeugt Schwefelsäuremonohydrat:

	Menge 1000 t	Wert 1000 M.
1908	1150	41159
1909	1223	43306
1910	1380	47349
1911	1500	50434
1912	1649	56321

Die Einfuhr an Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid meist aus Belgien betrug 1913 130257 t im Werte von 6513000 M. Die Ausfuhr betrug 1913 64968 t im Werte von 309000 M. Die Zahlen spielen im Vergleich mit dem Verbrauch Deutschlands kaum eine Rolle.

Im Jahre 1912 bestanden im Deutschen Reich 109 Schwefelsäurebetriebe, worunter 23 Kontaktanlagen waren. Etwa 30% der Gesamtschwefelsäureproduktion, auf H_2SO_4 berechnet, werden nach dem Kontaktverfahren gewonnen.

Literatur: DRÖSSER, Technische Entwicklung und volkswirtschaftliche Bedeutung der Schwefelsäurefabrikation. Leipzig 1908. — HÖBLING, Fortschritte in der Fabrikation der anorganischen Säuren, der Alkalien, des Ammoniaks und verwandter Industriezweige. 1905. — JURISCH, Schwefelsäurefabrikation. 1893. — LUNGE, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. Braunschweig 1916 (in vorliegender Abhandlung stets als „LUNGE, Handbuch“ bezeichnet). — THEODOR MEYER, Das Tangentialkammer-system für Schwefelsäurefabrikation. Halle 1907. — REUSCH, Bericht über die Industrie der Mineralsäuren, Ch. Ztg. 1914–1920.

Justus Wolff.

Schwefelsäure, rauchende (Oleum) (s. auch S. 280), ist die Bezeichnung für alle Sorten Schwefelsäure, welche Schwefelsäureanhydrid enthalten, so daß sie bei Luftzutritt weiße Nebel entweichen lassen. Man versteht darunter auch Gemische, welche vorwiegend aus Schwefelsäureanhydrid (s. S. 319) bestehen und bei gewöhnlicher Temperatur fest sind.

Schwefeltrioxyd löst sich in jedem Verhältnis in konz. Schwefelsäure. Es existieren jedoch auch mehr oder weniger gut charakterisierte Verbindungen beider.

Pyroschwefelsäure entsteht aus gleichmolekularen Mengen SO_3 und H_2SO_4 , hat also die Formel $H_2S_2O_7$ und die Konstitution $HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. Sie bildet eine durchsichtige krystallinische Masse vom *Schmelzpt.* 35^0 und entspricht einem Oleum von 45% SO_3 -Gehalt (festes Oleum). Sie zersetzt sich schon bei mäßiger Temperatur in Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure. Kühlt man gewöhnliche rauchende Schwefelsäure unter 0^0 ab, so scheidet sich Pyroschwefelsäure krystallinisch aus. Von den Salzen der Pyroschwefelsäure sind am bekanntesten die Alkalisalze (s. Bd. VI, 631).

Auch eine Verbindung, $H_2S_2O_7 + 2 H_2SO_4$, ist bekannt. Sie krystallisiert in dünnen durchsichtigen Prismen, die bei 26^0 schmelzen.

Wie die Pyroschwefelsäure mit 45% SO_3 sind diejenigen Säuren, welche neben Pyroschwefelsäure sehr wenig H_2SO_4 oder SO_3 enthalten, also Oleumsorten von etwa 40–60% SO_3 -Gehalt, fest, dagegen diejenigen, welche 0–4% oder 60–70% SO_3 enthalten, flüssig. Über 70% hinaus ist das Oleum wieder fest (s. Tabelle S. 195).

Für die *spez. Gew.* rauchender Schwefelsäuren gibt KNIETSCH (B. 34, 4101 [1901]) folgende Tabelle:

Gesamt- SO_3 %	SO_3 frei %	D_{15}^{20}	Gesamt- SO_3 %	SO_3 frei %	D_{15}^{20}
81,93	0	1,8186	90,81	50	1,9733
82,36	4	1,8360	91,55	54	1,9760
83,46	10	1,8565	92,65	60	1,9738
84,56	16	1,8756	93,38	64	1,9672
85,30	20	1,8919	94,48	70	1,9564
86,03	24	1,9092	95,58	76	1,9379
86,76	28	1,9220	96,32	80	1,9251
87,14	30	1,9280	97,42	86	1,9046
88,24	36	1,9474	98,16	90	1,8888
88,97	40	1,9584	99,26	96	1,8605
89,70	44	1,9643	100,00	100	1,8370

Zur Herstellung von Oleum mit bestimmtem SO_3 -Gehalt wird ein solches von höherem Gehalt mit *konz.* Schwefelsäure gemischt.

Für die Mischungsrechnung benutzt man gewöhnlich die Formel von GERSTER (*Ch. Ztg.* 1887, 3):

$$x = 100 \frac{b-a}{a-c}$$
 Davon bedeuten x = Menge der Schwefelsäure, welche zu 100 Tl. des Oleums zugefügt werden muß; a = Gesamt- SO_3 in 100 Tl. der herzustellenden Säure; b = Gesamt- SO_3 in 100 Tl. des zu verdünnenden Oleums; c = SO_3 -Gehalt der zur Verdünnung verwendeten Schwefelsäure. Werte für a und b lassen sich der vorstehenden Tabelle entnehmen, besser werden sie jedoch maßanalytisch ermittelt; c wird berechnet, indem man den Prozentgehalt an H_2SO_4 mit $\frac{80}{96} = 0,816$ multipliziert.

Andere Formeln gibt PRALS (*Ch. Ztg.* 1910, 264):

$$1. x = a x \frac{9h + 40(100-s)}{9k + 40(150-s)}; \quad 2. y = a - x = a \frac{9(k-h)}{9k + 40(100-s)}$$

a = die herzustellende Menge; h = vorgeschriebener Gehalt an SO_3 ; x = Gewicht des verwendeten Oleums; k = dessen Prozentgehalt an SO_3 ; y = das Gewicht der gewöhnlichen, damit zu vermischenden Schwefelsäure; s = deren Gehalt an H_2SO_4 .

Schmelzpunkte und Gefrierpunkte von Oleum s. S. 195; spezifische Wärme S. 196.

Auf organische Körper wirkt Oleum in intensiverem Grade und rascher verkohlend ein, als Schwefelsäure. Auf der menschlichen Epidermis entstehen selbst bei sehr kurzer Einwirkung gefährliche, schwer heilende Brandwunden. Man kann sie völlig verhüten, wenn man das Oleum, das auf die Haut gelangt ist, vor allen übrigen reinigenden Operationen sofort mit Hilfe trockener Tücher oder Putzwolle sehr sorgfältig durch Abwischen entfernt. Man hüte sich vor diesem trockenen

Abreiben, Feuchtigkeit auf die Säure zu bringen, was besonders gefährliche Brandwunden hervorbringen würde.

Die technische Herstellung von Oleumsorten geschieht in der S. 295 geschilderten Weise durch direkte Absorption des durch die Kontaktmasse gebildeten Schwefelsäureanhydrids in konz. Schwefelsäure. So gewinnt man das in Europa handelsübliche 20% ige Oleum. Es gelingt auf diese Weise mit guten Absorptionsapparaten und deren günstiger Aufstellung (s. S. 295, 304) bis zu 40% iges Oleum zu erzeugen. Zur Gewinnung von höherprozentigem Oleum wird ein Destillationsverfahren benutzt. Bei diesem werden durch Erhitzen von Absorptionsoleum Schwefelsäureanhydridgase erzeugt, welche man von Schwefelsäure absorbieren läßt. Es sind dafür 2 Verfahren gebräuchlich.

Für kleinere Betriebe ist zum Erhitzen des zu verarbeitenden Oleums ein Röhrensystem gebräuchlich. Zu in einem Ofen erhitzten, horizontal übereinandergelagerten Röhren aus säurebeständigem Gußeisen läßt man derart das Oleum zufließen, daß es zunächst die obersten Röhren in dünner Schicht passiert, um in ihnen vorgewärmt zu werden, und dann in den unteren Röhren durch starkes Erhitzen eine völlige Befreiung von Anhydridgasen erfährt. Die aus dem Röhrensystem abziehenden Dämpfe werden in einen geräumigen horizontal liegenden Walzenkessel geleitet, in welchem Absorptionsschwefelsäure vorgelegt wird. Diese reichert sich durch Aufnahme der anhydrid- und schwefelsäurehaltigen Dämpfe an Anhydrid derartig an, daß man leicht ein 60% iges Oleum erzielen kann.

Leistungsfähiger sind die Destillationspfannen aus säurebeständigem Gußeisen. Sie sind nach dem in Bd. III, Abb. 301 erörterten Prinzip kreisrund, wie die Abbildung zeigt, oder auch rechteckig konstruiert und bewirken, daß das Oleum in dünner Schicht einen langen Weg in den Pfannen durchlaufen muß. So fließt in der runden Pfanne von E. HÖSCH (Bd. III, 721, Abb. 301) die Säure durch das mittlere, in einem Säureabschluß endende Einlaufrohr möglichst konstant zu und passiert den Boden in den zur Gefäßwandung parallelen Rinnen im Zickzackweg, um aus dem Ausfluß an der linken Seite konstant als Monohydrat in Kühlrohre abzufließen. Durch das ein Zurückfließen mitgerissener Schwefelsäureteilchen bewirkende, nach oben gerichtete Abzugsrohr entweichen die Anhydriddämpfe. Sie werden in geräumigen, mit Rührwerk betriebenen und mit Kühlmantel versehenen Kesseln aufgefangen.

Über Analytisches, Verwendung, Wirtschaftliches, Literatur s. Schwefelsäure, S. 316 ff.

Justus Wolff.

Schwefelsäureanhydrid, Schwefeltrioxyd, SO_3 , ist ein bei niedriger Temperatur weißer kristallinischer, an der Luft stark rauchender Körper, welcher in reinem Zustande nach KNIETSCH (B. 34, 4100 [1901]) bei $17,7^\circ$, nach LICHTY (J. Ch. I. 1912, 1440) bei $16,8^\circ$ zu einer klaren farblosen Flüssigkeit schmilzt. Nach älteren Angaben zuverlässiger Autoren wird der Schmelzpunkt zu $14,8^\circ$ angegeben; doch dürfte es sich um weniger reine Präparate handeln (s. Tabelle, S. 195). Spez. Gew. in festem Zustande bei 13° 1,9546, bei 11° nach LICHTY 1,9546; in geschmolzenem Zustande bei $+20^\circ$ 1,97. Kp 46° (B. 3, 215). Aus der Dampfdichte und der Schmelzpunktniedrigung in Phosphoroxychlorid kommt dem Körper die Formel SO_3 zu. Auf organische Verbindungen wirkt er intensiv Wasser entziehend und stark verkohlend ein.

Bewahrt man dieses reine Schwefelsäureanhydrid längere Zeit bei Temperaturen unterhalb 25° auf, so findet, besonders leicht in Gegenwart geringer Spuren von Schwefelsäure, eine Polymerisation zu einem weißen aus seidenglänzenden verfilzten

Nadeln bestehenden Körper von der Zusammensetzung S_2O_6 statt, welcher erst bei 50° zu schmelzen beginnt. In dieser polymerisierten Form findet sich das Schwefelsäureanhydrid im Handel. Das Polymere wirkt etwas weniger intensiv auf Cellulose und andere organische Stoffe, besonders auch die Epidermis des menschlichen Körpers, ein als die einfache Verbindung. Dieser polymere Körper verdampft gleich dem monomolekularen Anhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich unter lebhafter Entwicklung von weißen Nebeln. Er beginnt bei 50° zu schmelzen und geht bei weiterem Erwärmen allmählich in die einfache Verbindung über. In der bei höheren Erhitzungstemperaturen gebildeten Dampfform liegt ebenfalls das einfache Trioxyd vor (C. r. 1913, 395). Über den Zerfall des Schwefeltrioxyds beim Durchleiten durch glühende Röhren s. S. 285. Bildungswärme eines *g-Mol.* SO_3 aus S und O_3 103230 *cal.*, aus $SO_2 + O$ 34400 *cal.* in festem oder 22600 *cal.* in dampfförmigem Zustande. Verdampfungswärme eines Moleküls SO_3 11800 *cal.*, Auflösungswärme von 1 *Mol.* SO_3 in großem Überschuß von Wasser 39170 *cal.* Ausdehnungskoeffizient von 0,000676 bei $11,5^\circ$ ansteigend auf 0,002805 bei $40 - 48^\circ$ (LIGHTY).

Schwefelsäureanhydrid bildet mit Schwefel verschiedene Verbindungen, die mit steigender Menge desselben blaugrün und braun sind. In der blauen Verbindung soll nach WEBER Sesquioxid, S_2O_3 , enthalten sein (s. diesbezüglich auch WITT, Chemische Industrie des Deutschen Reiches im Beginn des 20. Jahrhunderts, S. 118).

Metallisches Natrium wirkt auf trockenes Schwefelsäureanhydrid nicht ein. Ebenso wird Eisen von ihm nicht angegriffen, so daß man es in Eisenblechflaschen versenden kann. Mit Wasser bildet Schwefelsäureanhydrid in heftiger Reaktion Schwefelsäure. Während beim Auftropfen von Wasser auf das Anhydrid unter Lichtentwicklung Explosion eintritt, entsteht beim Einbringen in viel Wasser ein lebhaftes, von Detonationen begleitetes Zischen, ähnlich demjenigen beim Eintauchen glühender Metalle in Wasser. Die beim Liegen von Schwefelsäureanhydrid an feuchter Luft sich bildenden dicken weißen Nebel enthalten viel Schwefelsäure, kenntlich an der sauren Reaktion der Dämpfe. Trockenes Schwefelsäureanhydrid oder dessen Dämpfe röten Lackmus nicht. Bezüglich des Verhaltens der Dämpfe zu Wasser und Erörterung der bei ihrer Absorption in Wasser zu deutenden Erscheinungen s. S. 290.

Durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf SO_3 scheint sich nach LUNGE (Handbuch, S. 311) die Verbindung $SO_2 + 2SO_3$ zu bilden. Selbst auf starke Basen (wie CaO) ist trockenes Schwefelsäureanhydrid, entsprechend seinem Anhydridcharakter, ohne Einwirkung. Verhalten gegen konz. Schwefelsäure s. S. 295. Über Bildung von SO_3 aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff unter Druck von 100 *Atm.* s. D. R. P. 194879. Für Darstellung von reinem Schwefelsäureanhydrid sei auf P. A. 159, 313 verwiesen.

Die technische Darstellung von Schwefelsäureanhydrid s. Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren, S. 280. Die Herstellung von festem Anhydrid geschieht durch Erhitzen von hochprozentigem Oleum in der S. 319 beschriebenen Apparatur. Man legt jedoch keine Schwefelsäure vor und sorgt für geeignete Temperaturbedingungen, um ein störendes Auskrystallisieren des festen Körpers an den Durchgangsteilen am Apparat zu verhindern.

Verwendung s. Schwefelsäure, S. 314.

Justus Wolff.

Chlorsulfonsäure, Sulfuryloxychlorid, das Halbchlorid der Schwefelsäure, $ClSO_3H$, ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die bei starker Abkühlung zu einer festen Masse erstarrt, welche bei -81 bis -80° schmilzt.

Die Verbindung siedet unter teilweiser Dissoziation bei 155–156°, unter 19 mm Druck bei 74–75°. D^{18}_D 1,776; D^{18}_D 1,78474 (Ch. R. SANGER und E. R. RIEGEL, *Z. anorg. Ch.* **76**, 79 [1912]). Mit Wasser zersetzt sich Chlorsulfonsäure explosionsartig zu Chlorwasserstoff und Schwefelsäure. Mit Tellur gibt sie eine rote, mit Selen eine grüne Färbung, welche nach Übergang in mehrere Zwischenfarben allmählich verschwindet (SANGER und RIEGEL). Mit Schwefel erwärmt, liefert sie Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Schwefelchlorür (K. HEUMANN und P. KÖCHLIN, *B.* **15**, 416 [1882]). Mit 100%igem Wasserstoffsuperoxyd setzt sich Chlorsulfonsäure je nach den angewendeten Mengenverhältnissen zu Sulfomonopersäure (CAROSCHER Säure) und Perschwefelsäure um, die auf diesem Wege in reiner, kristallisierter Form gewonnen werden kann (J. D'ANS und W. FRIEDERICH, *B.* **43**, 1880 [1910]; D'ANS, *D. R. P.* 228 665). Auf aromatische Verbindungen wirkt Chlorsulfonsäure meist sulfurierend ein. Sie ist das stärkste Sulfurierungsmittel, das selbst dann, wenn rauchende Schwefelsäure versagt, noch reagiert. Aus aromatischen Kohlenwasserstoffen erhält man mit ihrer Hilfe direkt Sulfosäurechloride, aus Benzol z. B. Benzolsulfochlorid. Häufig geht der Sulfurierung eine Anlagerung von SO_3 an eine Seitenkette voran. So erhält man z. B. aus Guajacol zunächst Guajacolschwefelsäure $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3H$ (A. L. LUMIÈRE und S. F. PERRIN, *Bl.* [3] **29**, 1228 [1903]), aus Dimethylanilin das Dimethylanilinsulfurtrioxyd $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot O \cdot SO_2$ (O. W. WILLCOX, *Am.* **32**, 446 [1904]), Verbindungen, die sich leicht in Guajacolsulfosäure bzw. Dimethylanilin-p-sulfosäure umlagern (s. auch DE BRERETON EVANS, *Ch. N.* **73**, 53 [1896]).

Salze der Chlorsulfonsäure, z. B. $ClSO_3Na$, erhält man durch Erhitzen der Säure mit Metallchloriden, z. B. Natriumchlorid, auf etwa 150° in fast reiner Form (BASF, *D. R. P.* 146 690).

Bildung. Chlorsulfonsäure entsteht aus Schwefelsäure durch Einwirkung von Phosphorchloriden (WILLIAMSON, *Proc. R. Soc.* **7**, 11; *A.* **92**, 242 [1854]; F. BAUMSTARK, *A.* **140**, 75 [1866]), aus Sulfurylchlorid durch Zersetzung mit wenig Wasser (A. MICHAELIS, *Z. f. Chemie* [2] **6**, 460 [1870]; s. auch CH. MOUREU, *Bl.* [3] **11**, 767 [1894]; M. MÜLLER, *B.* **6**, 227 [1873]), aus rauchender Schwefelsäure durch Behandlung mit Chlorwasserstoff (J. DEWAR und G. CRANSTON, *Ch. N.* **20**, 174 [1869]; *Bl.* [2] **13**, 131 [1870]; A. MICHAELIS und O. SCHIFFERDECKER, *B.* **6**, 996 [1873]; P. KLASON, *J. pr. Ch.* [2] **19**, 231 [1879]; s. auch P. BEHREND, *B.* **8**, 1004 [1875]).

Darstellung. Im kleinen stellt man die Verbindung recht zweckmäßig durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in frisch geschmolzene Pyroschwefelsäure her (H. BECKURTS und R. OTTO, *B.* **11**, 205 [1878]). Die verschiedenen Möglichkeiten der technischen Herstellung sind Bd. II, 350 beschrieben. Am zweckmäßigsten verläuft der Prozeß, wenn man Chlorwasserstoff mit gasförmigem Schwefelsäureanhydrid in Kammern oder Reaktionstürmen umsetzt oder nach *D. R. P.* 228 424 die Gase in fertig gebildete Chlorsulfonsäure einleitet.

Anwendung. Am wichtigsten ist die Verwendung zur Fabrikation von Toluolsulfochloriden (*Monnet*, *D. R. P.* 98030), deren o-Verbindung zur Darstellung von Saccharin dient (Bd. II, 349, 350). Gewinnung von Benzolsulfochlorid s. Bd. II, 382. Durch Destillation von Natriumacetat mit chlorsulfonsaurem Natrium erhält man Acetylchlorid (Bd. II, 26) und Essigsäureanhydrid (BASF, *D. R. P.* 146 690; Bd. V, 24), aus Natriumbenzoat Benzoylchlorid (BASF, *D. R. P.* 146 690). Als Kondensationsmittel wirkt Chlorsulfonsäure wasserentziehend. Sie wird zu diesem Zweck am besten in irgend einem indifferenten Lösungsmittel (Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol) verwendet, z. B. zur Überführung von β -Naphthylthioglykolsäure in Naphthoxythiophen (P. FRIEDLÄNDER und N. WOROSHZOW, *A.* **388**, 15 [1912]). Als Kontaksubstanz ermöglicht Chlorsulfonsäure eine rasche Acetylierung der

Cellulose (Heyden, *E. P.* 24382 [1910]; Bd. I, 119). Bei längerem Erhitzen zersetzt sich Chlorsulfonsäure unter Bildung von Sulfurylchlorid: $2 \text{ClSO}_3\text{H} = \text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (P. BEHREND, *J. pr. Ch.* [2] 15, 25 [1877]; *B.* 8, 1004 [1875]), eine Reaktion, die bei Gegenwart gewisser Kontaksubstanzen (s. Sulfurylchlorid) schon bei niedriger Temperatur quantitativ verläuft (A. WOHL und O. RUFF, *D. R. P.* 129862). Ein Gemisch von 60% Chlorsulfonsäure und 40% Schwefelsäureanhydrid diente im Weltkrieg als Nebeltopfgemisch zur Erzeugung von Nebeln. G. Cohn.

Sulfurylchlorid, das Dichlorid der Schwefelsäure, SO_2Cl_2 , ist eine leichtflüssige, wasserhelle, an der Luft schwach rauchende, äußerst stechend riechende Flüssigkeit, die unter normalem Druck bei $69,1-69,2^\circ$ siedet. *Schmelztp.* $-54,1^\circ$. D^{20} 1,659; D^0 1,70814. Oberhalb 160° dissoziiert Sulfurylchlorid in Schwefeldioxyd und Chlor (K. HEUMANN und P. KÖCHLIN, *B.* 16, 602 [1883]). Es löst das etwa 70fache Volumen Chlor auf (H. SCHULZE, *J. pr. Ch.* [2] 24, 168 [1881]). Mit eiskaltem Wasser gibt es ein krystallinisches Hydrat. Vermeidet man Kühlung, so tritt Verseifung zu Schwefelsäure und Chlorwasserstoff ein; intermediär entsteht zunächst Chlorsulfonsäure. Letztere bildet sich auch bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{ClSO}_3\text{H}$. Mit Schwefel reagiert Sulfurylchlorid bei Gegenwart von etwas Aluminiumchlorid zu Schwefelchlorür (O. RUFF, *B.* 34, 1749 [1901]), mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefel oder Schwefelchlorür: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2 \text{HCl} + \text{SO}_2 + \text{S}$ bzw. $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{S} = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{S}$ (A. BESSON, *C. r.* 122, 467 [1896]). Mit Ammoniak setzt sich Sulfurylchlorid zu Trisulfimid $\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{SO}_2-\text{NH} \\ \text{SO}_2-\text{NH} \end{smallmatrix} \text{SO}_2$ und Iminosulfamid $\text{NH}(\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2)_2$ um, aus dem bei der Aufarbeitung durch Spaltung Sulfamid $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ entsteht (O. RUFF, *B.* 36, 2900 [1903]; A. HANTZSCH und B. C. STUER, *B.* 38, 1022, 2326 [1905]; F. EPHRAIM und F. MICHEL, *B.* 42, 3833 [1909]; F. EPHRAIM und M. GUREWITSCH, *B.* 43, 138 [1910]).

Darstellung. Aus Chlorsulfonsäure erhält man Sulfurylchlorid beim Erwärmen mit Katalysatoren (Quecksilber, Zinn, Quecksilbersulfat, Zinntetrachlorid u. s. w.) auf etwa 70° in fast quantitativer Ausbeute (A. WOHL und O. RUFF, *D. R. P.* 129862): $2 \text{ClSO}_3\text{H} = \text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Doch stellt man die Verbindung im großen stets durch Addition von Chlor an Schwefeldioxyd her, eine Reaktion, die zuerst von MEISEN (C. r. 76, 92 [1873]; s. auch H. BECKURTS und R. OTTO, *B.* 11, 2058 [1878]; V. THOMAS und P. DUPUIS, *C. r.* 143, 282 [1906]) beobachtet worden ist. Sie verläuft quantitativ, wenn man Acetanhydrid als Lösungsmittel, das unverändert bleibt, benutzt (100 Tl. Anhydrid, 256 Tl. Schwefeldioxyd, 284 Tl. Chlor) (*Agfa*, *D. R. P.* 226218). Sehr eigenartig ist, daß Campher die Vereinigung der beiden Gase, katalytisch wirkend, äußerst leicht vollzieht (H. SCHULZE, *J. pr. Ch.* [2] 24, 168 [1881]). Ob bei der merkwürdigen Bildung Zwischenprodukte auftreten, vielleicht Additionsprodukte von Schwefeldioxyd und Campher (J. BELLUCCI und L. GRASSI, *Atti della Reale Accademia dei lincei* [Rendiconti] [5] 22, II, 676; *Ch. Ztrbl.* 1914, I, 977), ist nicht sicher. Man muß die beiden Gase zunächst abwechselnd auf relativ viel Campher leiten und kann sie erst, wenn bereits eine genügende Menge Sulfurylchlorid entstanden ist, gleichzeitig — in äquivalenten Mengen — einleiten. Am zweckmäßigsten verfährt man aber, wenn man im geschlossenen Gefäß etwas Campher in flüssigem Schwefeldioxyd löst und unter Kühlung die berechnete Menge Chlor in ziemlich starkem Strahl zulaufen läßt. Die Vereinigung erfolgt augenblicklich (*BASF*, *D. R. P.* 138531; s. auch A. FRÄNKEL, *Gew. Mus.* [2] 16, 229; *Ch. Ztrbl.* 1907, I, 1011).

Analytisches. Das zur Darstellung von Essigsäureanhydrid dienende Sulfurylchlorid soll zu 92 Vol.-% bei 68–69,5° sieden; der Vorlauf von 3 Vol.-% soll bei 56–68° übergehen, das *spez. Gew.* bei 19° 1,675 betragen. Zersetzung mit Natronlauge und Zurücktitrieren mit Säure ergibt den Gesamtsäuregehalt.

Verwendung. Sulfurylchlorid dient zur Darstellung von Acetylchlorid (Bd. V, 26) und Essigsäureanhydrid (Bd. V, 24), Benzoylchlorid (*M. L. B., D. R. P.* 210805; Bd. II, 329). Es ist ein energisches Chlorierungsmittel, mit dem man Essigsäure in Chloressigsäure überführen kann (A. WOHL, *D. R. P.* 146796; Bd. II, 26), Toluol in Benzylchlorid (A. WOHL, *D. R. P.* 160102, 162394), Phenol in p-Chlorphenol (Bd. IX, 41), m-Kresol in p-Chlor-m-kresol (Bd. VII, 256); vgl. auch Bd. III, 476. Als Kontaksubstanz kann Sulfurylchlorid bei der Acetylierung der Cellulose dienen (Heyden, *E. P.* 24382 [1910]; Bd. II, 119).

Überschwefelsäure, Perschwefelsäure, $HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$, siehe Bd. IX, 21.

Sulfopersäure, Oxyschwefelsäure, $HO \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$ (CAROSche Säure) s. Bd. III, 290. G. Cohn.

Schwefelschwarz (*Wülfing*) ist der 1900 erfundene und nach *D. R. P.* 116338 durch Schwefelschmelze von 2, 4-Dinitrophenol und p-Aminophenolsulfosäure dargestellte Schwefelfarbstoff. Ristenpart.

Schwefelstickstoff, N_4S_4 , vielleicht $N : S : N : S_2 : N : S : N$, bildet orangefarbene Nadeln oder Prismen, die bei 135° zu sublimieren beginnen, bei 178° schmelzen und bei 207° sowie durch Stoß, Schlag oder Reibung heftig explodieren. Angezündet, brennen kleine Mengen mit blauer Flamme ohne Explosion ziemlich schnell ab. D^{20}_{24} 15 g lösen sich in 1 kg kochendem Schwefelkohlenstoff; löslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, wenig in Methylalkohol, Alkohol und Terpentinöl. Wird von flüssigem Ammoniak bei –40° mit bordeauxroter Farbe aufgenommen und von Ammoniak bei 100° unter Abspaltung des gesamten Schwefels zersetzt (vgl. O. RUFF und E. GEISEL, *B.* 37, 1573 [1904]). Wasser bildet die Ammonsalze der schwefligen Säure, Schwefelsäure, Thioschwefelsäure und Trithionsäure, Salzsäure, Salmiak und Chlorschwefel, Kalilauge Ammoniak und Kaliumsulfat und Kaliumthiosulfat.

Man erhält die Verbindung durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von sog. Schwefeldichlorid in trockenem Benzol unter Kühlung, Auslaugen des entstandenen Niederschlags mit Wasser und Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff. Ausbeute 17% vom angewendeten Schwefeldichlorid (R. SCHENCK, *A.* 290, 176 [1896]; O. RUFF und E. GEISEL, *B.* 37, 1573 [1904]; F. P. BURT und F. L. USHER, *Proc. R. Soc.* 85, 82 [1911]). Entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Thionylchlorid (A. MICHAELIS, *Z. f. Chemie*, [2] 6, 460 [1863]).

Über die Untersuchung des Produkts s. H. WÖBLING, *Z. anorg. Ch.* 57, 281 [1908]).

Schwefelstickstoff wird als Initialzünder empfohlen. Man kann mit wenigen cg beliebige Mengen Trinitrotoluol zur Explosion bringen, muß aber seine geringe Anfangsgeschwindigkeit durch 1 cg Bleiazid erhöhen (L. WÖHLER, *Z. angew. Ch.* 24, 2089 [1911]). G. Cohn.

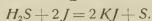
Schwefelwasserstoff, H_2S , ist ein farbloses Gas, das faulen Eiern den charakteristischen Geruch verleiht. Es reagiert in trockenem Zustande nicht auf Lackmus, rötet aber bei Gegenwart von Wasser blaues Lackmuspapier. 1 l wiegt bei 0° und

760 mm Druck 1,526 g. Die kritische Temperatur beträgt 100° , der kritische Druck 88,7 Atm. Bei Zimmertemperatur wird Schwefelwasserstoff durch einen Druck von 17 Atm., unter gewöhnlichem Druck bei -74° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, die bei Normaldruck bei $-61,8^{\circ}$ siedet, bei -60° das spez. Gew. 0,86 und ein beträchtliches Lösungsvermögen für Schwefel und viele organische Verbindungen hat. FARADAY (*Phil. Trans.* 1828, 160, 189; 1848, 1, 170) hat den Schwefelwasserstoff zuerst in flüssiger Form erhalten. Im Vakuum einer Mischung von festem Kohlendioxyd und Äther ausgesetzt, erstarrt die Flüssigkeit zu einer schneeweißen, kristallinischen Masse, welche bei $-82,9^{\circ}$ schmilzt (s. LADENBURG und C. KRÜGEL, *B.* 33, 637 [1900]). Schwefelwasserstoff löst sich in Wasser, Alkohol und Äther.

1 Vol. Wasser absorbiert unter 760 mm Druck bei 0° 4,3706 Vol. Gas, bei 5° 3,9652, bei 10° 3,5858, bei 15° 3,2326, bei 20° 2,9053, bei 25° 2,6041, bei 30° 2,3290, bei 35° 2,0799, bei 40° 1,8569. 1 Vol. Alkohol nimmt unter demselben Druck bei 0° 17,891 Vol. Gas auf, bei 5° 14,776, bei 10° 11,992, bei 15° 9,539, bei 20° 7,415, bei 25° 5,625 Vol. (L. CARIUS, *A.* 94, 140 [1855]). Eine gesättigte Lösung von Schwefelwasserstoff in Äther enthält 14,46 Vol. H_2S auf 1 Vol. Lösung (H. ENELL, *Z. anal. Ch.* 55, 452 [1916]).

Die wässrige Lösung schmeckt süßlich-fade und scheidet an der Luft durch Oxydation freien Schwefel ab. Unter geeigneten Versuchsbedingungen gibt Schwefelwasserstoff ein Hydrat, wohl der Zusammensetzung $H_2S + 6 H_2O$ entsprechend (F. WÖHLER, *J.* 1853, 325; DE FORCRAND, *C. r.* 94, 967 [1882]). Eine Mischung gleicher Teile Wasser und Glycerin absorbiert nur $\frac{3}{5}$ soviel Gas wie reines Wasser, ist aber an der Luft haltbar (LEPAGE, *J.* 1867, 154).

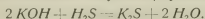
Chemisches Verhalten. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr zerfällt Schwefelwasserstoff in seine Bestandteile. Diese Zersetzung beginnt bei etwa 400° und ist bei etwa 1690° vollständig (C. LANGER und V. MEYER, *B.* 18, Ref. 135 [1885]). Angezündet oder mit einer glühenden Kohle in Berührung gebracht, verbrennt das Gas bei genügender Luftzufuhr mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Wasser: $H_2S + 3 O = H_2O + SO_2$, während bei Mangel an Sauerstoff freier Schwefel abgeschieden wird: $H_2S + O = H_2O + S$. Die Entzündungstemperatur des Gases, d. i. die Temperatur, auf die man es erhitzen muß, um es beim Zusammentreffen mit Sauerstoff (Luft) von gleichem Hitzeegrad zur Entflammung zu bringen, liegt für Sauerstoff bei $220-235^{\circ}$, für Luft bei $346-379^{\circ}$ (H. B. DIXON und H. F. COWARD, *Soc.* 95, 514 [1909]). Wie von Sauerstoff wird Schwefelwasserstoff auch von den Halogenen zu Schwefel oxydiert, wobei sie in Halogenwasserstoffsäuren übergehen:



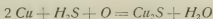
Bei Gegenwart von überschüssigem Halogen verbindet sich dieses mit dem abgeschiedenen Schwefel zu Halogenschwefel. Mit konz. Salpetersäure reagiert Schwefelwasserstoff sehr heftig, unter Umständen explosionsartig, so daß nicht nur Schwefel, sondern auch Schwefelsäure entsteht, während die Salpetersäure zu Stickoxyden reduziert wird (F. KESSEL, *B.* 12, 2305 [1879]). Mit wasserfreier Schwefelsäure zersetzt sich Schwefelwasserstoff sofort zu Wasser und Schwefel, der sich mit blauer Farbe in überschüssiger Säure löst. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich neben Schwefel auch Schwefeldioxyd. Da Schwefelwasserstoff sehr leicht oxydabel ist, so wirkt er vielfach als Reduktionsmittel. So führt er Eisenoxysalze, Bromsäure und Mangansäure u. s. w. in niedrigere Oxydationsstufen über und reduziert in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung organische Nitroverbindungen zu Aminen (s. Reduzieren, Bd. IX, 426). Mit Schwefeldioxyd setzt er sich zu Schwefel um: $SO_2 + 2 H_2S = 2 H_2O + 3 S$, eine Reaktion, die bei völliger Trockenheit der Gase nicht stattfindet, sondern die Gegenwart von Wasser erfordert (s. darüber E. HEINZE, *J. pr. Ch.* [2] 99, 100 [1919]), aber auch in vielen organischen Lösungsmitteln ausgeführt werden kann (D. KLEIN,

I. phys. Ch. 15, 1 [1894]). Mit Phosphorpentachlorid setzt sich Schwefelwasserstoff zu Chlorwasserstoff und Phosphortrisulfid um.

Schwefelwasserstoff ist als eine sehr schwache 2wertige Säure (Dissoziationskonstante $0,91 \cdot 10^{-7}$ für die erste Stufe) aufzufassen. Schon Kohlendioxyd treibt ihn aus seinen Alkalisalzen aus. Die Salze des Schwefelwasserstoffs mit Basen werden Sulfide (z. B. Na_2S) oder Hydrosulfide (z. B. $NaSH$) genannt. Die Salze mit Schwermetallen sind zumeist intensiv gefärbt und sehr beständig. Man kann sie aus den Metallen selbst durch Einwirkung des Gases in der Hitze darstellen, z. B.: $Pb + H_2S = PbS + H_2$; oder aus den Oxyden (Hydroxyden) der Metalle:



Kupfer reagiert bei Luftzutritt mit Schwefelwasserstoff:



(V. MERZ und W. WEITH, *Z. f. Chem.* 12, 241 [1869]). Auch aus den Lösungen vieler Metallsalze werden durch das Gas die Sulfide ausgefällt, ein Teil nur aus saurer, ein anderer nur aus alkalischer Lösung, wieder andere sowohl aus alkalischer wie aus angesäuerter Lösung, während schließlich manche Salze in wässriger Lösung nicht zur Reaktion gebracht werden können. Dieses Verhalten der Metallsalze zum Schwefelwasserstoff ist bekanntlich die Grundlage des Ganges der qualitativen Analyse geworden und ermöglicht eine gruppenweise Trennung der Metalle.

Sulfide entstehen ferner durch direkte Vereinigung von Schwefel mit Metallen, z. B. Ferrosulfid durch Zusammenschmelzen von 3 Tl. Eisen mit 2 Tl. Schwefel bei hoher Temperatur (Bd. IV, 493), ähnlich Cuprosulfid, Cu_2S (Bd. VII, 492). Schließlich erhält man Sulfide durch Reduktion von Sulfaten, z. B. beim Erhitzen mit Kohle, so Natriumsulfid (s. Bd. VIII, 462), analog Barium- (Bd. II, 182) und Strontiumsulfid. Die Sulfide werden in diesem Werk unter den betreffenden Metallverbindungen abgehandelt. Nachzutragen ist hier nur Kaliumsulfid.

Zur Herstellung von rohem Kaliumsulfid (Schwefelleber) wird ein inniges, gesiebtes Gemisch von 2 Tl. grob gepulverter, trockener Pottasche und 1 Tl. Schwefel in einem mit Deckel versehenen eisernen Tiegel so lange erhitzt, bis eine gezogene Probe sich in Wasser klar löst. Hierbei darf die Masse nicht dünnflüssig und überhitzt werden, weil sonst zuviel Kaliumsulfat entsteht. Die fertige Schmelze läßt man etwas abkühlen und gießt den Inhalt des Tiegels auf ein Eisenblech oder auf Steinfliesen, zerschlägt die noch warmen Stücke und füllt sie in trockene, gut schließende Gefäße ab. Auch durch Eindampfen von 10 Tl. Kaliumcarbonat, 4 Tl. Schwefelblumen und 3 Tl. Wasser läßt sich Schwefelleber herstellen. Sie dient für Schwefelbäder (s. Bd. II, 125).

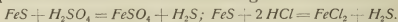
Physiologisches Verhalten. Schwefelwasserstoff wirkt, in konz. Form eingeatmet, außerordentlich giftig. Doch sind Vergiftungserscheinungen, die durch eine unterhalb der tödlichen Dosis liegende Menge hervorgerufen werden, nur vorübergehender Natur und werden durch Zuführung von Sauerstoff oder frischer Luft schnell wieder beseitigt. Auch ermöglicht der intensive, noch in 100000facher Verdünnung mit Luft wahrnehmbare Geruch, sich vor Vergiftungen zu schützen. Selbstverständlich ist längeres Einatmen auch des stark verdünnten Gases schädlich, besonders weil es die roten Blutkörperchen zerstört. Akute Vergiftungen kommen fast nur in chemischen Laboratorien vor. Sie äußern sich in Magenbeschwerden, Übelkeit, Kopfschmerz, Schwindel, Krämpfen, Lähmungserscheinungen, Entzündung und Reizung der Augenbindehaut. Chronische Vergiftung äußert sich ferner in Abmagerung, Verdauungsstörungen und Neigung zu Furunkelbildung. Mischvergiftungen, bei denen der Schwefelwasserstoff die wesentliche Rolle spielt, kommen in der Praxis häufig vor durch Gase von Kloaken, Latrinen, Mistgruben und Lohgruben der Gerbereien. Derartige Gase enthalten neben Kohlendioxyd und Ammoniak 2,5–8%, die der Lohgruben sogar bis 13% Schwefelwasserstoff. Auch beim Granulieren von Hohofenschlacke, Abziehen von Schwefelquellen, bei der Fabrikation von Ultramarin, LEBLANC-Soda, Schwefelphosphorverbindungen, Schwefelfarbstoffen, Schwefelmetallen sowie von Viscose entwickelt sich Schwefelwasserstoff, der zu Vergiftungen führen kann. Als Gegenmittel sind außer der Zufuhr von Sauerstoff (künstliche Atmung) Äther- und Camphereinspritzungen zu empfehlen (Bd. VI, 210).

Vorkommen. Schwefelwasserstoff findet sich in vulkanischen Gasausströmungen und in zahlreichen Quellen, die als Schwefelwässer Heilmittel gegen Hautkrankheiten darstellen, so in Aachen, Heilbrunn, Tölz, Leopoldshall, Aschersleben, Lauterbad, Monmorency, Bagnères, ferner in Landeck, Schwalbach, Neudorf. In all diesen Quellen entsteht das Gas durch Reduktion von Gips zu Calciumsulfid und Zersetzung des

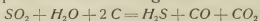
letzteren durch Kohlendioxyd: $\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$. Die Reduktion ist vielfach auf Bakterienwirkung (*Spirillus desulfuricans* u. a.) zurückzuführen. Bakterien sind es auch, welche das Gas bei der Fäulnis organischer, pflanzlicher wie tierischer, schwefelhaltiger Verbindungen, besonders aus dem Eiweiß, u. zw. aus dessen Cystingruppe (Bd. V, 679), erzeugen, daher das Vorkommen des Gases in faulen Eiern, Kloaken, Aborten, Mist- und Lohgruben sowie im menschlichen Darm. Solche Bakterien sind vielfach rein gezüchtet worden. Sie gehören zum Teil der Gattung *Aerobacter Thyostrix* an (*Bacillus sulfhydrogenus* von MIQUEL s. *Bl.* [2] 32, 127 [1879]). Schwefelwasserstoff findet sich auch im Erdöl und bildet sich ferner bei dessen Destillation aus anderen Schwefelverbindungen (Bd. IV, 636).

Bildung. Schwefelwasserstoff entsteht in gewisser Menge bei der Entgasung der Steinkohle. 44,18% des Gesamtschwefels der Kohle finden sich als Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff im Gase (WRIGHT, *J. G.* 1888, 507). Bei der Destillation englischer Kohle oder Saarkohle erreicht die Schwefelwasserstoffabspaltung schon nach der ersten Viertelstunde ihren Höhepunkt; erst viel später tritt der Höhepunkt der Schwefelkohlenstoffbildung ein. Im Höchstfall sind 5 kg Schwefelverbindungen in 100 cbm Leuchtgas enthalten, davon 94–97% des Schwefels als Schwefelwasserstoff, der Rest als organische Verbindungen (WITZECK, *J. G.* 1903, 21). Neben der Temperatur ist auch die Kohlenart von Einfluß auf die Menge des vergasbaren Schwefels (DREHSCHMIDT, *J. G.* 1904, 677; s. Bd. VII, 575, 591). Die ökonomische Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Leuchtgase bzw. seine Verarbeitung auf verkäufliche Produkte (Ammonsulfat) ist eines der wichtigsten Probleme der Gasfabrikation. Sie ist bereits Bd. VII, 591 unter Leuchtgas und Bd. I, 412 unter Ammonverbindungen geschildert worden. Auch im Ölgas findet sich Schwefelwasserstoff (Bd. VIII, 579).

Schwefelwasserstoff bildet sich aus den Elementen bei andauerndem Erhitzen auf etwa 300–350°, schneller beim Überleiten von Schwefeldampf und Wasserstoff über poröse Stoffe, wie Bimsstein, Kieselgur u. s. w. Die Synthese aus den Elementen ergibt nach E. TIEDE und A. SCHLEED (B. 53, 1723 [1920]) recht gute Ausbeuten, so daß ihre technische Ausführung möglich erscheint. Aus den Sulfiden erhält man das Gas in bequemster Weise durch Einwirkung von Säure:



Manche Sulfide entwickeln schon mit Wasser Schwefelwasserstoff, so das Aluminiumsulfid (H. FONCES-DIAON, *Bl.* [4] 1, 36 [1907]; *Ch. Ztg.* 31, 681 [1907]; s. auch A. LANG, *D. R. P.* 285 284). Man gewinnt das Gas ferner durch Reduktion von Schwefeldioxyd, das man mit Wasserdampf zusammen über glühenden Koks leitet:



(W. E. A. HARTMANN, *Dingler* 237, 143 [1880]). Schließlich entsteht er beim Erhitzen von Schwefel mit Rindertalg (H. KLIMSCH, *J. pr. Ch.* 13, 142 [1838]), Paraffin, Naphtha, Vaseline u. s. w. (J. GALLETLY, *Ch. N.* 24, 162 [1871]), u. zw. in Ausbeuten bis zu 85% des angewendeten Schwefels (B. T. BROOKS und J. W. HUMPHREY, *J. Engin. Chem.* 9, 746 [1917]).

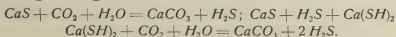
Darstellung. Zur praktischen Darstellung eignen sich besonders die angegebenen Bildungsweisen aus Sulfiden und aus Schwefeldioxyd. Von ersteren ist das technisch gewonnene Schwefeleisen am zweckmäßigsten als Ausgangsmaterial. Der aus ihm mit (verdünnter Schwefelsäure oder) Salzsäure (1 Vol. konz. Säure und 1 Vol. Wasser) erzeugte Schwefelwasserstoff enthält stets Wasserstoff, welcher der Verwendung keinen Abbruch tut, und andere Verunreinigungen (H. KUNZ-KRAUSE, *Ph. Zentralh.* 37, 569 [1896]), unter denen Arsenwasserstoff, teils dem Schwefeleisen,

teils der Säure entstammend, die bemerkenswerteste ist. Dieser muß für manche (analytische) Zwecke entfernt werden; am einfachsten geschieht das, indem man das Gas durch Salzsäure leitet, welche den Arsenwasserstoff zersetzt (W. LENZ, *Z. anal. Ch.* **22**, 393 [1883]; *Ch. N.* **48**, 147 [1883]). Man sendet das Gas durch 4 Waschflaschen, deren erste 1 Tl. 25% ige Salzsäure und 2 Tl. Wasser enthält, während die zweite mit 1 Tl. Salzsäure und 4 Tl. Wasser, die dritte mit 1 Tl. Salzsäure und 8 Tl. Wasser, die vierte mit reinem Wasser beschickt wird. Alle Flaschen werden auf 60–70° erwärmt. Das Gas verläßt sie völlig arsenfrei. Auch durch Überleiten des mit Calciumchlorid getrockneten Gases über etwas Jod, das sich mit Arsenwasserstoff zu Arsenjodid umsetzt, kann man ersten beseitigen (O. JACOBSEN, *B. 20*, 1999 [1887]). Andere Reinigungsverfahren (O. VAN DER PFORDTEN, *B. 17*, 2897 [1884]; A. GAUTIER, *Bl.* [3] **29**, 867 [1903]; H. MOISSAN, *C. r.* **137**, 363 [1903]) sind weniger zweckmäßig, bzw. kommen für die gewöhnliche Verwendung nicht in Betracht. Reinen Schwefelwasserstoff erhält man ferner durch Verwendung arsenfreier Ausgangsstoffe, so aus Antimontrisulfid (Spießglanzerz) durch Erwärmen mit reiner konz. Salzsäure, oder aus Calcium- und Bariumsulfid (Bd. II, 183), oder aus Natriumsulfid. Aus 4 Tl. Calciumsulfid kann man mit 1 Tl. gebranntem Gips und wenig Wasser Würfel formen, die eine sehr praktische Anwendungsform bilden (R. FRESenius, *Z. anal. Ch.* **26**, 339 [1887]).

Zur Entwicklung kleinerer Mengen Schwefelwasserstoff bedient man sich des KIPPschen Apparats. Größere Apparate sind von C. WINKLER (*Z. anal. Ch.* **21**, 386 [1882]; vgl. auch H. BILTZ, ebenda **45**, 99 [1906]), von F. W. KÜSTER, *J. pr. Ch.* [2] **48**, 595 [1893]; *Z. anal. Ch.* **33**, 584 [1894]) und T. BRUGNATELLI (*Z. anal. Ch.* **6**, 389 [1867]) vorgeschlagen worden. Des letzteren Apparat, der seit vielen Jahren im FRESenius'schen Laboratorium in Gebrauch ist, besteht aus einem größeren, das Schwefeleisen enthaltenden Gefäß, das am Kopfe mit dem Ableitungsrohr versehen ist und am Fußende durch ein kurzes, weites Rohrstück mit einer leeren Flasche in Verbindung steht. Durch einen zweiten Tubus dieser Flasche geht ein bis auf ihren Boden reichendes Glasrohr, das an seinem oberen Ende mittels eines Schlauches mit einem größeren, die Säure enthaltenden, hochstehenden Gefäß verbunden ist. Bei Öffnung des Ableitungsrohrs fließt die Säure in die leere Flasche, steigt dann zum Schwefeleisen auf und entwickelt einen gleichmäßigen Strom von Schwefelwasserstoff. Beim Schließen des Ableitungsrohrs wird sie durch das Gas in das Säuregefäß zurückgedrängt. Ein größerer von F. H. MEYER, Hannover-Hainholz, konstruierter Apparat ist dem KIPP'schen Apparat ähnlicher gebaut. Für Apparate mit mehreren Entnahmestellen empfiehlt es sich, als Druckausgleichsgefäß einen Säureballon od. dgl. in die Leitung einzuschalten (H. LÖHNDAHL, *Z. anal. Ch.* **33**, 64 [1894]; A. WÖHLK, ebenda **41**, 14 [1902]).

Aus der Tatsache, daß jedes Jahr bis zur Gegenwart neue Schwefelwasserstoffentwicklungsapparate konstruiert, bzw. an vorhandenen Konstruktionen Abänderungen getroffen werden, geht mit Sicherheit hervor, daß es zurzeit noch an einem allen Ansprüchen genügenden Apparat mangelt. Es sei auf einige neuere Literaturangaben hingewiesen: H. KOCH, *Ch. Ztg.* **25**, 873 [1901]; E. RUPP, *Z. angew. Ch.* **29**, 416 [1916]; F. K. REZENBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1240 [1917]; MOSBACHER, *Z. angew. Ch.* **30**, 176 [1917]; L. SATTLER, *J. Engin. Chem.* **10**, 226 [1918]; W. F. MUNN, ebenda **10**, 130 [1918]; T. R. ERNEST, *Am. Soc.* **40**, 1224 [1918]; BRODTMANN und RODEWALD, *Ch. Ztg.* **38**, 187 [1914]; U. KREUSLER, *Z. anal. Ch.* **53**, 234 [1914]; R. W. CURTIS, *Ch. N.* **109**, 124 [1914]; F. W. RIXON, *Ch. N.* **109**, 253 [1914]; H. BILTZ, *Ch. Ztg.* **29**, 809 [1905]; *Z. anal. Ch.* **45**, 99 [1905]; F. W. KÜSTER, *Ch. Ztg.* **29**, 158; *Z. ch. App.* **1**, 89; A. W. GREGORY, *Ch. N.* **93**, 27 [1906]; A. W. BROWNE und M. F. MEHLING, *Am. Soc.* **28**, 838 [1906]; H. W. DOUGHTY, *Am. Soc.* **31**, 60 [1909]; A. GWIIGNER, *Ost. Ch. Ztg.* [2] **14**, 141 [1911]; *Ch. Ztg.* **35**, 891 [1911]; E. RATTENBURY HODGES, *Ch. N.* **104**, 189 [1911]; F. T. VERNON, *Ch. N.* **104**, 256 [1911]; N. TECLU, *Z. anal. Ch.* **33**, 443 [1894]; *Ch. Ztg.* **36**, 1127 [1912]; H. C. CHAPIN, *J. Engin. Chem.* **4**, 453 [1912]; A. M. SKLEPINSKI, *Ch. Ztg.* **36**, 884 [1912]; vgl. R. KEMPF, *Ch. Ztg.* **36**, 1280 [1912]; F. SHEDDON, *J. Ch. I.* **32**, 3 [1913]; F. SOUTHERDEN, *Ch. N.* **107**, 86 [1913].

Wie schon erwähnt, kann man auch aus Calcium- und Bariumsulfid mittels Säuren reinen Schwefelwasserstoff entwickeln. Da nun Calciumsulfid ein Abfallprodukt der LEBLANC-Sodafabrikation ist und sich in großen Mengen in den Sodarückständen anhäuft, so lag es nahe, diese auf Schwefelwasserstoff zu verarbeiten. Es geschieht dies durch Behandlung der Rückstände mit Kohlendioxyd, das nach folgenden Gleichungen reagiert:

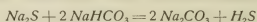


Die Durchführung der Reaktion erfolgt mittels des sog. CHANCE-Verfahrens, das Bd. VIII, 395 geschildert wurde (vgl. auch Bd. III, 234 sowie unter Schwefel). Der erhaltene Schwefelwasserstoff wird an Ort und Stelle im CLAUS-Ofen zu Schwefel oxydiert oder in besonderen Brennern zu Schwefeldioxyd verbrannt, das der Schwefelsäurefabrikation zugeführt wird.

Das gleiche Verfahren wird in der CHEMISCHEN FABRIK HÖNNINGEN auf Bariumsulfid (Bd. II, 182) angewendet, wobei zur Zersetzung das daselbst vorkommende natürliche Kohlendioxyd dient (s. Bd. II, 170 sowie Schwefel, Bd. X, 133).

An Stelle von Kohlendioxyd kann auch Magnesiumchlorid (Ablaugen der Kali-industrie), wobei reines Magnesiumhydroxyd als Nebenprodukt gewonnen werden kann, zur Zersetzung von Barium- oder Calciumsulfid dienen. Man verfährt (W. KANN, *D. R. P.* 304 682) so, daß man aus magnesiumchloridhaltigen Laugen der Kali-industrie mit technischem Erdalkalisulfid die in ihnen enthaltene Schwefelsäure quantitativ ausfällt und dann zum Filtrat weitere Mengen von Sulfid gibt. Während Magnesiumhydroxyd abgeschieden wird, entwickelt sich Schwefelwasserstoff, der wiederum auf Schwefel oder Schwefeldioxyd u. s. w. verarbeitet wird (Bd. VII, 684).

Auch aus Natriumsulfid kann man mittels Kohlendioxyds Schwefelwasserstoff erhalten: $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$. Das erhaltene Natriumbicarbonat wird mit Natriumsulfid gemischt und das Gemenge mit Wasserdampf behandelt. Es gibt hierbei Soda und reinen Schwefelwasserstoff:



(VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN, Mannheim, *D. R. P.* 194 994). Dieses Verfahren, das die Gewinnung von Soda erstrebte, hat aber keine technische Bedeutung erlangt (Bd. VIII, 422).

Dagegen wird die Umsetzung von Schwefeldioxyd mit Kohle in Gegenwart von Wasserdampf zu Schwefelwasserstoff in großem Maßstab ausgeführt, wo man billiges Schwefeldioxyd aus Kiesen zur Verfügung hat und den Schwefelwasserstoff an Ort und Stelle ausnutzen kann. Das ist bei der Gewinnung von Kupfersulfid aus dünnen Kupfersulfatlaugen der Fall. Das Verfahren wurde Bd. VII, 446 geschildert.

Analytisches. Zum Nachweis von Schwefelwasserstoff dient außer seinem charakteristischen Geruch die Schwärzung von feuchtem Bleipapier, das man zweckmäßig mit etwas Ammoniak betupft. Man kann mit dieser Reaktion z. B. noch 1 Tl. des Gases in 1000000 Tl. Leuchtgas nachweisen (Bd. VII, 608). Bei Anwesenheit sehr geringer Mengen Schwefelwasserstoff ermöglicht die Tiefe der Schwärzung sogar eine ungefähre Schätzung der Menge (R. S. MCBRIDE und J. D. EDWARDS, *Ch. Ztrbl.* 1916, I, 116). Soll eine Spur Alkalisulfid neben Alkalihydroxyd oder -carbonat nachgewiesen werden, so mischt man der Lösung der Probe etwas Alkalipilumbat zu, erhalten durch Auflösen von Bleiacetat in überschüssiger Natronlauge. Mercurchlorid gibt mit wenig Schwefelwasserstoff in stark salzsaurer Lösung eine citronengelbe Trübung oder Fällung; sehr empfindliche Reaktion (E. TIEDE und F. FISCHER, *B.* 44, 1711 [1911]). Cadmiumacetat, in Ammoniak gelöst, gibt mit Schwefelwasserstoff gelbes Cadmiumsulfid; noch 0,0002 g in 100 cm Flüssigkeit erkennbar (S. HILPERT, *Ch. Ztrbl.* 1919, II, 543). Blankes Silber wird durch das Gas unter Bildung von Silbersulfid geschwärzt. Versetzt man eine Schwefelwasserstoff oder Alkalisulfid enthaltende Flüssigkeit mit etwas Natriumhydroxyd und Nitroprussidnatrium, so entsteht eine rotviolette Färbung. Mit ammoniakalischer Nitroprussidnatriumlösung getränktes Papier eignet sich sehr gut zum Nachweis von Schwefelwasserstoff in anderen Gasen (H. KRAL und GEISLER, *Z. anal. Ch.* 36, 696 [1897]; F. E. SCHEELE, ebenda 42, 181 [1903]). Es entsteht hierbei aus dem $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ eine Schwefelstioxydverbindung der Formel $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]\text{Na}_4$. Geringste Spuren des Gases werden schließlich durch die Methylenblaureaktion nachgewiesen (E. FISCHER, *B.* 16, 2234 [1883]). Man versetzt die Lösung mit $\frac{1}{20}$ Vol. Salzsäure und einigen Körnern Dimethyl-p-phenyldiaminsulfat, sodann mit 1–2 Tropfen Eisenchlorid. Die Flüssigkeit wird intensiv blau. Noch 0,0000182 g Schwefelwasserstoff im l sind erkennbar (vgl. Bd. IX, 67). Andere Reaktionen beruhen auf der Verbrennung des Gases zu Schwefeldioxyd und deren Nachweis (P. N. RAIKOW, *Z. anal. Ch.* 49, 701 [1910]). Weitere Reaktionen s. O. CURTMANN, *Z. anal. Ch.* 25, 561 [1886]; VAN ITALIE, *Ch. Ztrbl.* 1891, II, 498.

Quantitative Bestimmung. Die üblichste Methode ist die jodometrische: $\text{H}_2\text{S} + 2\text{J} = 2\text{HJ} + \text{S}$. Man arbeitet zweckmäßig mit überschüssiger Jodlösung und titriert ihren Überschuß mit Thiosulfat (LUNGE, *Z. angew. Ch.* 3, 573 [1890]; O. BRUNCK, *Z. anal. Ch.* 45, 54 [1906]; A. R. JAYSON und R. E. OESPER, *I. Engin. Chem.* 9, 975 [1917]) oder – wohl weniger zweckmäßig – mit Natrium-

arsenit (E. CZAKÓ, *J. G.* **62**, 483 [1919]). Zur bequemen Ausführung der Bestimmung hat man zahlreiche Apparate ersonnen (s. z. B. CZAKÓ, a. a. O.; ferner G. B. FRANKFORTER, *J. Engin. Chem.* **6**, 675 [1914]). Ein anderes Verfahren beruht auf der Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefelsäure mittels Brom: $H_2S + 4 Br_2 + 4 H_2O = H_2SO_4 + 8 HBr$, wobei man entweder das überschüssige Brom zurücktitriert (E. P. TREADWELL und C. MAYR, *Z. anorg. Ch.* **92**, 127 [1915]) oder die entstandene Säure mit $n/10$ -Boraxlösung gegen Phenolphthalein titriert (L. W. WINKLER, *Z. angew. Ch.* **29**, 283 [1916]).

Im Leuchtgas wird der Schwefelwasserstoffgehalt gewöhnlich durch Verbrennung eines bestimmten Gasvolumens ermittelt. Das entstehende Schwefeldioxyd wird durch alkalische Bromlösung zu Schwefelsäure oxydiert, die in bekannter Weise bestimmt wird. Das Verfahren und den zugehörigen DREHSCHMIDTSchen Apparat s. Bd. VII, 609.

Hat man Schwefelwasserstoff neben Schwefeldioxyd zu bestimmen, wie z. B. in den Austrittsgasen, die den CLAUS-Ofen bei der Schwefelgewinnung aus Schwefelwasserstoff verlassen, so läßt man das Gasgemisch titrierte Jodlösung durchstreichen und findet durch Zurücktitrieren des unverbrauchten Jods den Gesamtschwefel. Es werden für 1 Atom Schwefel 2 Atome Jod verbraucht: $H_2S + 2 J = 2 HJ + S$ und $SO_2 + 2 J + 2 H_2O = 2 HJ + H_2SO_4$. Nach letzterer Reaktion entsteht also neben Jodwasserstoff auch Schwefelsäure. Titriert man also die Gesamtsäuren und zieht den dem Jod entsprechenden Betrag ab, so zeigt der Überschuß die Menge des vorhanden gewesen Schwefeldioxyds an (G. LUNGE, *Z. angew. Ch.* **3**, 573 [1890]; *Lunge-Berl* **1**, 528).

Im Abwasser bestimmt man Schwefelwasserstoff am besten colorimetrisch durch Färbung alkalischer Bl Lösung, sowie mittels der Methylenblau- oder Nitroprussidnatriumreaktion, indem man eine durch bekannte Mengen Schwefelwasserstoff erhaltene Farbskala zum Vergleich benutzt (*Lunge-Berl* **2**, 284, 328).

Verwendung. Bekannt ist der Gebrauch des Gases in der qualitativen und quantitativen Analyse. Hier wird das Gas als solches oder in Form von Schwefelwasserstoffwasser benutzt. Letzteres muß aus luftfreiem, destilliertem Wasser hergestellt sein. Es soll völlig mit Gas gesättigt sein und muß vor Zutritt von Luft geschützt werden, um Oxydation unter Abscheidung von Schwefel zu vermeiden. Durch Sättigen von 3 Tl. Ammoniak (0,96) mit Schwefelwasserstoff und Zusatz von 2 Tl. desselben Ammoniaks erhält man eine Lösung von Ammonsulfid $(NH_4)_2S$, gleichfalls als Reagens viel gebraucht. Gelbes, seltener verwendetes Schwefelammon, Ammondisulfid $(NH_4)_2S_2$ enthaltend, entsteht durch Auflösen von etwas Schwefel in der Monosulfidlösung. Flüssiger Schwefelwasserstoff, der natürlich das Arbeiten sehr erleichtern könnte, ist nicht im Handel, weil noch kein Material, besonders für die Ventile, ausfindig gemacht werden konnte, das seiner korrodierenden Wirkung widersteht. Guß- und Schmiedeeisen, Stahl sowie alle Bronzen sind nicht zu brauchen (P. BOURCET, *Ch. Ztg.* **36**, 423 [1912]; vgl. Bd. V, 680).

Natriumhydrosulfid wird aus Natronlauge durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff erhalten (Bd. VIII, 465) oder aus Natriumsulfid, Na_2S , durch Überleiten von Schwefelwasserstoff bei etwa 300° (VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN, Mannheim, *D. R. P.* 194882). Oxydiert man dann das Natriumhydrosulfid bei 100–150° durch Überleiten von Luft, so gewinnt man Natriumthiosulfat (*D. R. P.* 194881 Bd. VIII, 471).

Auf die Verwendung des Schwefelwasserstoffs zur Herstellung von Schwefelsäure und Schwefel ist schon oben hingewiesen worden. Die Umsetzung von Schwefeldioxyd mit Schwefelwasserstoff dient zur Darstellung von Schwefel (vgl. AKT.-GES. DYNAMIT NOBEL, Wien, *D. R. P.* 300762). Sie wird durch Zufuhr feinstverteilten Wassers (in Nebel- oder Dampfform) sehr erleichtert (HARBURGER CHEMISCHE WERKE SCHÖN & Co. und W. DAITZ, *D. R. P.* 303233), desgleichen durch etwas Thiosulfat (W. FELD, *D. R. P.* 272474). Der so gewonnene Schwefel ist seiner feinen Verteilung wegen zur Bekämpfung von Schädlingen sehr geeignet. Er kann nach diesem Verfahren auch leicht in kolloidaler Form gewonnen werden (SVEN ODÉN *Ch. Ztrbl.* **1913**, II, 654) und kommt als Sulfoid (*D. R. P.* 245621; Bd. IV, 524) in den Handel. Die genannte Reaktion kann auch zur Entfernung von Schwefeldioxyd aus Gasen dienen, indem man die genau ermittelte Menge Schwefelwasserstoff zutreten läßt, um den gesamten Schwefel als Reaktionsprodukt zur Abscheidung zu bringen. Zur Durchführung des Verfahrens ist eine Katalysatorflüssigkeit

erforderlich, aus Verbindungen mannigfachster Art bestehend, die mittels eines desintegratorähnlichen Apparats in feinsten Zerstäubung mit den Gasen gemischt wird (APPARATE-VERTRIEBSGES. M. B. H.; *D. R. P.* 309 159). Natürlich kann man durch diese Reaktion auch umgekehrt Schwefelwasserstoff aus Gasen entfernen, indem man Schwefeldioxyd zuführt. Letzteres läßt sich bequem durch Verbrennung eines Teils ($\frac{1}{3}$) des schwefelwasserstoffhaltigen Gases erzeugen (K. BURKHEISER, *D. R. P.* 220 632). Der Verwendung des Schwefelwasserstoffs zur Ausfällung von Kupfer aus Vitriollösung wurde bereits gedacht (Bd. VII, 446). Wichtig ist weiter die Verwendung von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Ammoniak zur Reduktion organischer Nitroverbindungen. Daß man ihn jetzt meist als Natriumsalz (Natriumsulfid) gebraucht, ist unter Reduzieren (Bd. IX, 426) gesagt worden. Die Verwendung von Natriumsulfiden zur Erzeugung von Schwefelfarbstoffen s. Bd. X, 174. Schließlich sei auf die Darstellung von Thioharnstoff und Cyanamid durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff hingewiesen (Bd. VI, 394). *G. Cohn.*

Schweflige Säure s. Schwefeldioxyd, Bd. X, 144.

Schweinfurtergrün s. Arsen, Bd. I, 574.

Schweißen s. Aluminothermie, Bd. I, 335; Autogene Metallbearbeitung, Bd. II, 43; Eisen, Bd. IV, 339. Schweißpulver für Eisen enthalten meist Borax (Bd. II, 742), für Kupfer Phosphorsalz. Ein sehr brauchbares Schweißpulver für autogene Schweißung von Eisen besteht aus Natriumchlorid, dem 1,5 % Soda und 3,8 % Glaspulver zugesetzt ist. Vgl. auch LANGE, Chemisch-technische Vorschriften, S. 70, Leipzig 1916.

Schwelgas s. Braunkohlenschwelerei, Bd. III, 8.

Schwimmaufbereitung (Flotationsverfahren), vgl. auch Aufbereitung der Erze, Bd. II, 37 und Blei, Bd. II, 646. In den angegebenen Artikeln ist ein Teil der wichtigeren Verfahren der Schwimmaufbereitung beschrieben; Bd. II, 37 finden wir eine dahin gehörige Apparatur abgebildet. Inzwischen hat die Erklärung des Prozesses hauptsächlich durch englische wie auch amerikanische Forscher bedeutende Fortschritte gemacht, und neue Apparaturen haben Eingang gefunden. Auch über die technischen Grundlagen können nunmehr, nachdem uns die englische Literatur wieder mehr oder minder zugänglich geworden ist, genauere Angaben gemacht werden. Die Anwendung des Verfahrens scheint in Amerika und Australien bereits ihren Höhepunkt erreicht, wenn nicht überschritten zu haben, während in Deutschland die Schwimmaufbereitung noch in der Entwicklung ist und erst unseren Verhältnissen angepaßt werden muß. MOLDENHAUER (*Kolloid-Zeitschrift* 13, 233) gibt den Wert der nach dem Flotationsprozeß gewonnenen Konzentrate für das Jahr 1912 mit 150 000 000 Mark an. W. BROADBRIDGE (*Trans. of the Institut of Min. and Met.*, 29. Sitzung 1919–1920) schätzt, daß im Jahre 1919 63,5 *Million. t* nach dem Verfahren aufbereitet wurden, gegen 3 *Million. t* im Jahre 1914.

Physikalisch-chemische Grundlagen. Der Vorgang beim Schwimmverfahren ist kurz folgender: Wir haben eine Erztrübe, welche ein heterogenes, mehrphasiges System im Grenzgebiet grober bis mittlerer Dispersionen darstellt. Dispersionsmittel ist Wasser, meist angesäuert, aber auch neutral oder alkalisch. Die disperse Phase wird durch die Gangart und das Erz dargestellt. Man setzt dem Gemisch eine organische Flüssigkeit mit besonderen Eigenschaften zu; diese benetzt das Erz, aber nicht die Gangart und wirkt mit, eine Schaumbildung unter den gegebenen Bedingungen zu ermöglichen. Die Erztrübe wird dann durch irgendwelche mechanische Mittel zum Schäumen gebracht. Der Schaum enthält sämtliche nutzbaren Erze, während die Gangart zu Boden sinkt. Mit der Trennung des Schaumes von der Trübe ist dann die eigentliche Aufbereitung beendet.

Spricht man bei der naßmechanischen Aufbereitung von dem spezifischen Gewicht als integrierendem Faktor für die Trennung der einzelnen Komponenten, bei der Magnetseparation ebenso von der magnetischen Erregbarkeit (Permeabilität), so kann man beim Schwimmverfahren bis zu einem gewissen Grade die Benetzungsfähigkeit der Mineralien mit Wasser oder Öl, ausdrückbar durch den sog. Randwinkel, als entscheidenden Faktor für die Aufbereitungsmöglichkeit ansehen. Bringt man einen Tropfen einer beliebigen Flüssigkeit auf eine frische Bruch- oder Spaltfläche eines Minerals, so breitet er sich entweder völlig aus, benetzt also das Mineral vollständig oder er behält seine Kugelform, d. h. benetzt gar nicht. Dazwischen sind alle Möglichkeiten der Benetzungsfähigkeit denkbar: Man bezeichnet nun den Winkel zwischen der Grenzfläche flüssig-gasförmig und fest-gasförmig als den Randwinkel. Ebenso wenig wie die Härte oder das *spez. Gew.* eines Minerals allein von seiner chemischen Zusammensetzung abhängig ist, ist es der Randwinkel, den eine bestimmte Flüssigkeit auf einem bestimmten Mineral hervorbringt. Die Art der Benetzung wird nach neueren Anschauungen durch die molekulare Porosität der Oberfläche bedingt. Diese wird verändert durch die Art der Zerkleinerung und anderweitige Behandlung. Ebenso, wie es bekannt ist, daß eine Sorption von Gasen an der Oberfläche fester Metalle besteht, wissen wir auch, daß, wenn auch die Mineralien kein Krystallwasser besitzen, sie doch im frischen Zustande Wasser adsorbiert haben. Dieses arbeitet der Benetzung vor. Längeres Erhitzen im Vakuum entfernt das adsorbierte Wasser und verhindert vielfach nachträglich die Benetzung. Öl an und für sich benetzt alle Mineralien, wenn auch mit verschiedener Intensität. Während die Beweglichkeit der Moleküle bei Flüssigkeiten die schnelle Herstellung des Zustandes der Oberflächenspannung erlaubt, wird bei festen Körpern nach Herstellung einer neuen Oberfläche der Zustand erst nach längerer Zeit erreicht. Dies bedingt eine dementsprechende Veränderlichkeit des Randwinkels. Mit der Bestimmung des Randwinkels haben sich in neuerer Zeit VALENTINER und SCHRANZ (*Met. u. Erz* 1914, 455, 462) sowie H. LIVINGSTONE SULMAN (A Contribution to the Study of Flotation, Institut of Min. and Met., London, Nov. 1919) beschäftigt. Die nachstehende Tabelle zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen.

Randwinkel nach H. L. LIVINGSTONE SULMAN.

Mineral	Randwinkel		Nach SCHRANZ	Randwinkel Wasser + 0,7% H_2SO_4		Randwinkel Wasser + 0,7% H_2SO_4 (geölte Mineralien)	
	Min.	Max.		Min.	Max.	Min.	Max.
Kupferkies	37,0	87,0	—	44,0	72,0	54,5	166,5
Antimonit	24,0	62,8	—	17,0	44,0	73,0	154,0
Zinkblende	47,0	81,0	72	40,6	64,7	73,0	153,4
Magnetit	21,7	80,8	—	4,0	4,0	8,5	29,3
Markasit	56,5	83,5	—	32,5	59,4	30,0	135,0
Pyrit	25,5	87,0	73	14,4	52,0	—	—
Quarz	19,5	58,5	58	9,25	9,25	—	—
Bleiglanz	35,0	73,0	71	19,0	53,0	23,0	134,0
Molybdänglanz	12,6	62,5	—	11,7	50,5	38—40	123—139
Calcit	39,6	85,5	etwa 45	—	—	—	—

Es sind nun die Adsorptionskräfte zwischen Gangart und Wasser so stark, daß an der Oberfläche dieser Gangart eine Wasserschicht unlösbar verdichtet wird, die dem Flotationsmittel den Zutritt verwehrt. Dabei sehen wir noch aus der Tabelle, wie ein Schwefelsäurezusatz die Adsorptionskraft vermehrt, was sich durch den verminderten Randwinkel z. B. bei Quarz ausdrückt. Andererseits begünstigen starke Adhäsionskräfte zwischen organischen Flüssigkeiten und Metallsulfiden die Haftung der Flotationsöle auf diesen. Die Gleichgewichtszustände, welche zur wahlweisen

Benetzung durch Flotationsmittel führen, hat GLATZEL (Dr.-Ing.-Dissertation Freiberg 1908) genauer untersucht. Die Benetzung desjenigen Materials mit Öl, das zum Abschwimmen gebracht werden soll, ist vornehmlich deshalb notwendig, weil dieser mikroskopisch dünne Überzug mit einer organischen Flüssigkeit dann später die Adhäsion an die Gasblase vermittelt, welche das Teilchen emportragen soll; denn diese Gasblase hat als Hülle entweder eine Lösung des Flotationsmittels, welche das Erzteilchen benetzt hat, oder die Blasenhülle besteht doch aus der Lösung einer nahe verwandten Substanz. Dies führt uns zu den Bedingungen der Schaumbildung überhaupt. Damit eine Flüssigkeit einen Schaum bilden kann, ist die Möglichkeit der Entstehung dünner, beständiger Flüssigkeitslamellen nötig. Schaumbildung bedingt Oberflächenvergrößerung; kleine Oberflächenspannung ist hierfür günstig. Ferner müssen die Lamellen eine gewisse Zähigkeit haben und dürfen nicht zu flüchtige Bestandteile enthalten, damit der Schaum beständig ist. Diese Voraussetzungen finden wir nicht bei reinem Wasser, und man verwendet deshalb beim Flotationsverfahren Zusätze organischer Substanzen, welche die Oberflächenspannung herabsetzen und den sonstigen erwähnten Bedingungen genügen. Wird nun in dem heterogenen Gemisch — Wasser-Gangart-Erz — noch eine gasförmige Phase auf irgendwelche Weise erzeugt, so bildet sich ein Schaum, der bei gleichzeitiger intensiver Mischung der einzelnen Komponenten allen dispergierten Teilchen Gelegenheit gibt, mit einer Gasblase in Berührung zu kommen; aber nur die geölten Teilchen, mit anderen Worten die schwimmfähigen Erzpartikel, haften an den Gasblasen, die sie treffen, und werden mit in die Höhe gebracht. Auf der Oberfläche des Systems bildet sich dann die gewollte mehr oder minder beständige Schaumschicht, beladen mit dem nutzbaren Mineral des Vorkommens.

Die Schwimmmaschinen. Außer der unter „Aufbereitung“ (Bd. II, 37) beschriebenen Flotationsmaschine der MINERALS SEPARATION LTD. haben sich eine ganze Anzahl von Fertigungen in der Praxis Eingang und Erfolg verschafft. An der Grundlage des Verfahrens ändern sie alle gar nichts, und es ist zu ihrer Unterscheidung nur wesentlich, auf welche Art die gasförmige Phase erzeugt wird, und wie die innige Mischung der Bestandteile erfolgt. Allgemein müssen die Schwimmmaschinen noch außer den allen Apparaturen gemeinsamen Anforderungen an beste Kraftausnutzung, Beständigkeit, Zugänglichkeit der einzelnen Teile, leichten Ersatz verschleißenden Materials, noch folgende grundlegende Bedingungen erfüllen: Es ist die Erzeugung eines kleinblasigen Schaumes erstrebenswert, da dieser mehr Material emporträgt und es weniger leicht wieder fallen läßt, als große Blasen. Nach seiner Erzeugung muß der Schaum zur Ruhe kommen und dabei vor seinem Austritt aus der Apparatur einen genügend langen Weg zurücklegen, damit etwa mitgerissene Bergeteilchen ausfallen können. Dieser Weg muß umso kürzer sein, je weniger beständig der erzeugte Schaum ist.

Die meistgebrauchten Ausführungsformen lassen sich nach der Art der Schaumerzeugung wie folgt einteilen: 1. Rührmaschinen. Hier wird die Trübe durch Einpeitschen von Luft mittels Rührflügel zum Schäumen gebracht. 2. Pneumatische Maschinen. Komprimierte Luft wird direkt in die Trübe eingedrückt und dadurch ein erzeicher Schaum erzeugt. 3. Vereinigte Rühr- und Druckluftmaschinen. 4. Kaskadenmaschinen, wobei die gasförmige Phase durch den Fall der Erztrübe (System der Wasserstrahlpumpe) und Aufschlag auf eine Sturzfläche erzeugt wird.

Die unter 1 gekennzeichneten Maschinen sind durch jene der MINERALS SEPARATION LTD. genügend dargestellt. Sie leiden alle unter der Schwierigkeit, den Rührer bei der nötigen Umdrehungszahl bis etwa 450 in der Minute zu lagern. Sie erzeugen mit

den üblichen Schwimmölen eine dichte, beständige Schaumschicht von 15–30 cm Höhe und sind wohl heute noch besonders für schlecht flotierende Erze die am meisten gebrauchten.

2. Die pneumatischen Maschinen verzichten auf ein Rührwerk. Von diesen Typen hat sich in Deutschland diejenige von GRÖNDAL im Krieg Eingang verschafft (MACCO, *Met. u. Erz* 1921, 197 ff. sowie Kataloge der Firma BEER, SONDERHEIMER & CO., Frankfurt a. M.). Der erfolgreichste Konstrukteur pneumatischer Maschinen ist CALLOW, dessen Konstruktion in Abb. 149 dargestellt ist.

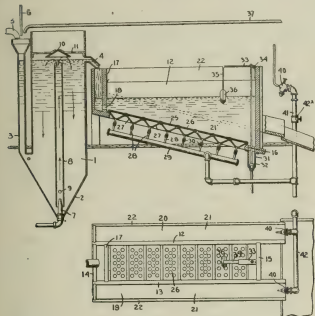


Abb. 149. CALLOWS pneumatischer Flotationsapparat.

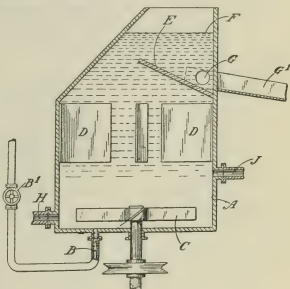


Abb. 150. WOOD-Maschine.

Der eigentlichen Flotationszelle ist ein PACHUCA-Luftrührgefäß vorgeschaltet, das durch 5 mit der zu verarbeitenden Trübe gespeist wird. Bei 6 und 37 erfolgt der erforderliche Zusatz an Flotationsmitteln. Das Gemisch sinkt auf den Spitzboden nieder und wird durch die bei 7 eintretende Druckluft durch die Löcher 9 eingesogen und in 8 emporgewirbelt, tritt dann nach gründlicher Durchmischung und Lüftung bei 4 in die Flotationszelle ein. Diese besteht aus einem hölzernen Trog von 2750 mm Länge und 600 mm Breite. Ihr Boden ist 14° geneigt, besteht aus den gelochten Blechen 26 mit aufgespanntem doppeltem Köpftuch, durch das die Druckluft mit 0,3–0,4 kg/qcm Spannung aus den Leitungen 28, 29 eintritt. Der erzeugte Schaum geht bei 12 und 13 in die Rinne 21 über und wird von da ausgetragen. Die niedergesunkenen Berge werden automatisch durch Anheben des Schwimmers 36 durch das Bodenventil 32 abgezogen.

Die Zelle erzeugt einen beweglichen wasserreichen Schaum von 35–40 cm Höhe. Man wählt meist 2 Zellen hintereinander. Die erste soll sämtliche im Rohaufwerk enthaltenen Erze zum Abschwimmen bringen, die zweite das erzeugte Konzentrat reinigen. Diese Maschinen bedürfen einer sorgfältigen Überwachung während des Betriebs. Sie verlangen genaue Regelung der Trübe- sowie der Druckluftzufuhr.

3. Die vereinigten Rühr- und Druckluftmaschinen stellen ein Kompromiß dar. Da es sehr schwer ist, genauere Angaben über die Zweckmäßigkeit der einzelnen Maschinen zu erhalten, so können auch hier nur die Angaben aus der Literatur wiedergegeben werden, die oft durch Firmeninteressen gefärbt sind. Man rühmt den vereinigten Druckluft- und Rührmaschinen nach, daß sie weniger Kraft als reine Rührmaschinen brauchen und dabei einen geringeren Ölverbrauch aufweisen. Außerdem sollen sie für Erzgemische mit mehreren nutzbaren Mineralien, die man getrennt zum Abschwimmen bringen will, besonders vorteilhaft sein. Die Maschine von WOOD (Abb. 150) ist ein kennzeichnender Vertreter der Gattung.

Die Trübe wird bei H eingeführt; durch B tritt Druckluft ein; der Rührer zerschlägt die Druckluft und mischt alles innig. Um den Schaum in der Zelle zur Ruhe kommen zu lassen und eine Rotation des ganzen Gemisches zu vermeiden, war die Anbringung der Stoßbretter D und E nötig. Der Schaum wird durch G G₁ ausgetragen, die Abgänge durch J.

Hierher könnte man auch diejenigen Maschinen rechnen, welche eine Zentrifugalpumpe zum Mischen benutzen, wobei es der Pumpe gestattet wird, Luft mit einzuziehen.

4. Die neueste Gattung ist die der Kaskadenmaschinen. Ihr Schaum ist leicht vergänglich und erreicht eine Höhe bis höchstens 10 cm. Man benutzt diese Maschinen in Verbindung mit Herden und anderen Flotationsapparaten hauptsächlich, um die feinsten Schlämme leicht flotierender Erze zu verarbeiten. Die Konstruktion der Ingenieure SEALE & SHELLSHEAR zeigt Abb. 151 in etwas verbesserter Form.

Eine Fallhöhe von 75–100 cm genügt zur Schaumerzeugung. Vormischung erfolgt durch ein Becherwerk oder durch eine Spiralsandpumpe. 5–6 Kaskaden werden meist hintereinander geschaltet.

Technik des Verfahrens.

Man verarbeitet nach dem Flotationsverfahren fast ausnahmslos sulfidische Erze, wie Bleiglanz, Zinkblende, Molybdänglanz, Kupferkies u. s. w., daneben aber auch Graphit, gediegen Gold und Silber sowie in neuester Zeit Steinkohle und einzelne nichtsulfidische Mineralien nach besonderen Verfahren. Von vornherein ist das Schwimmverfahren neben den anderen bekannten Aufbereitungsmethoden mit in Betracht zu ziehen, wenn die Erze erstens arm sind und dann sehr fein eingesprengt vorkommen, da ganz allgemein die Flotationsfähigkeit erst bei etwa 0,25 mm beginnt (40-Maschen-Sieb) und man unbedingt so weit zerkleinern muß. Diese Zerkleinerung wird stets naß vorgenommen, da trocken zerkleinerte Erze schlecht abschwimmen. Auch mischt man sehr viscose Öle der innigen Verteilung wegen bereits bei der Zerkleinerung zu. Als letzte Zerkleinerungsmaschinen dienen besonders Naßrohmühlen, wobei die Erzeugung eines gewissen Prozentsatzes von Schlamm

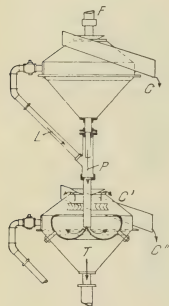


Abb. 151.

Kaskaden-Schwimmmaschine von SEALE & SHELLSHEAR. F Aufgabe; C C' C'' Konzentrate; L Luftumlauf; P Strahlpumpe; T Abgänge.

unter 200 Maschen erwünscht ist. Reine Sande allein flotieren schlecht. Geht der Schlammgehalt allerdings zu hoch, so werden die Konzentrate unrein. Fast jedes vorkommende Wasser, wie Versuche ergaben, auch Meerwasser, kann zur Zerkleinerung und Trübeverdünnung mit verwendet werden. Indessen ist jede Spur von Saponin oder Tannin schädlich und verhindert die Schaumbildung. Auch Kolloide des Eisens und Ton, die das gesamte Flotationsöl an sich reißen, schaden dem Prozeß. Arbeitet man mit saurer Trübe in Anwesenheit von Kalk, so ist Krustenbildung an Röhren und Ventilen unvermeidlich. Zur Ersparnis an Flotationsmitteln und von Wasser überhaupt wird dieses stets geklärt und im Umlauf benutzt. Für die Güte der Arbeit ist die Trübekonzentration von wesentlicher Bedeutung. Sande verarbeitet man mit der 3fachen, Mehle mit der 4–5fachen Wassermenge; dabei empfiehlt es sich, die endgültige Verdünnung erst kurz vor der Flotationszelle herzustellen, namentlich wenn das Öl schon bei der Zerkleinerung zugemischt wurde; denn es ist eine starke Trübekonzentration für die Dispergierung des Öles vorteilhaft.

Flotationsmittel. Eine Unzahl von organischen Substanzen sind als Flotationsmittel versucht worden, und wenn auch die größte Menge sich in der Praxis keinen dauernden Eingang verschaffen konnte, so bleiben noch genug übrig, die man jeweils in bezug auf ihre Eignung, Beschaffungsmöglichkeit und ihren Preis für die Anwendung zu prüfen hat. Sie alle müssen folgende Bedingungen erfüllen: 1. Sollen sie die Erze überziehen und die Gangart unbenetzt lassen, 2. die Bildung eines

haltbaren Schaumes ermöglichen, 3. die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzen. Eine einzelne Substanz vereinigt nicht immer diese Eigenschaften, und man verwendet dann zweierlei Öle, ein benetzendes und ein schaumbildendes. Ersteres muß besonders lange und sorgfältig zugemischt werden. Es soll sich in Wasser nicht lösen und ist immer wieder neu aufzuwenden, da es mit dem abschäumenden Konzentrate verloren geht. Die schäumenden Öle sind wenigstens zum Teil in Wasser löslich und verbleiben, soweit sie nicht mit den Schaumblasen abgehen, zur Wiederverwendung. Die Gesamtmenge des aufzuwendenden Öles wechselt nach seinen speziellen Eigenschaften sowie dem Gehalt des Rohhaufwerkes an flotierendem Material. Bleiglanz flotiert bereits mit 60 g Öl pro *t*. Man kann aber als normalen Verbrauch bei einem Rohhaufwerk von 10–15% Erz 500–750 g Öl pro *t* Rohhaufwerk rechnen. Die Tabelle MEWES' (S. 336) (*Met. u. Erz* 1920, 277) gibt eine Anzahl der gebräuchlichen Flotationsmittel und ihre besonderen Eigenschaften an.

Beim Arbeiten mit saurer Trübe soll diese beim Austritt aus der Maschine eben noch sauer reagieren. Dabei ist der Säureverbrauch recht schwankend. Alte Haldenbestände verlangen viel mehr Säure als frisches, naßgebrochenes und zerkleinertes Erz. $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ % des Gewichts an Rohhaufwerk wird man normalerweise an Säure aufwenden müssen, wobei überwiegend Schwefelsäure in Anwendung steht.

Um die Benetzungsfähigkeit zu verändern und um eine getrennte Flotation der verschiedenen Komponenten eines Erzgemisches hervorzubringen, hat man eine ganze Anzahl von Chemikalien versucht. Insbesondere sei das in Australien viel benutzte Eucalyptusöl erwähnt, ferner α -Naphthylamin, Nitronaphthalin, Borneol; wirksam scheinen auch die Rückstände der Petroleumdestillation, Holzteer (*D. R. P.* 308 063), Dichlorbenzol (*D. R. P.* 268 326), Anilin und Homologe (*D. R. P.* 272 919, 282 131) zu sein. Auch anorganische Zusätze wie 250 g Kupfersulfat pro *t* Aufgabegut erhöhen die Konzentrate bei der Verarbeitung von Blei- und Zinkerzen; 0,1% Natriumcarbonat gibt reinere Bleikonzentrate; ferner sind vorgeschlagen Zinkchlorid, Chlorkalk, Säuren, Natriumbichromat (*D. R. P.* 279 336; s. auch MEWES, *Met. u. Erz* 1920, 280). Zu erwähnen wäre hier auch noch das in den *D. R. P.* 273 266, 274 002 der TELLUS A.-G., Frankfurt a. M., niedergelegte Verfahren zur Erzeugung von Schaumblasen, bestehend aus Schwefelwasserstoff oder Kohlendioxyd. Darnach werden die sulfidischen Erze mit Öl und Natriumsulfid oder Natriumcarbonatlösung vorbehandelt und dann mit verdünnten Säuren in Berührung gebracht. Außerdem sucht man die wahlweise Flotation, z. B. von Bleiglanz und Zinkblende, durch die Art des angewendeten Öles, seine Menge, die Temperatur der Trübe und die Maschinenart zu begünstigen. Die theoretischen Grundlagen des Prozesses sind quantitativ noch viel zu wenig geklärt, um anders als auf dem Wege des Versuchs hier zu einem Ergebnis zu kommen.

Schwimmverfahren für nichtsulfidische Erze.

Die wirtschaftliche Verarbeitung oxydischer, spätiger u. s. w. Erze nach dem Schwimmverfahren kann noch nicht als einwandfrei gelöst betrachtet werden. Der meist begangene Weg zielt darauf, die nichtsulfidischen Erze, als Vorbereitung für das Abschwimmen, mit einer Sulfidhaut künstlich zu überziehen, u. zw. kommen, da dieses Verfahren teuer ist, nur wertvolle Erze des Bleies und Kupfers mit einem gewissen Silbergehalt in Betracht, während Zinkerze vorerst ausscheiden. Die Erzeugung der sulfidischen Haut wird auf verschiedene Weise versucht, und es kommt darauf an, 1. möglichst schnell alle Erzkörner zu überziehen und dann 2. die Sulfidhaut so festhaftend wie möglich zu gestalten, damit sie bei dem eigentlichen

Eigenschaften der beim Schwimmverfahren benutzten Öle.

Name des Öles	Art der Herstellung	Farbe	Spez. Gew. bei 15,6°	Wert für das Schwimmverfahren		Art des Schaumes	Anwendung
				Schäumer	Benetzer		
Kienöl	Dampfdestillation von Kiefernholz	strohgelb, durchsichtig	0,925–0,940	vorzüglich	mittel	zahlreiche spröde, kleine Blasen	Als Schlämmer mit Petroleum, Kohlentee u. s. w. gemischt; gut für Zinkerze.
Kiefernteeöl	Destillation von Kieferntee	dunkelbraun, undurchsichtig	1,025–1,035	gut	gut	überreiche bleibende, große, zähe Blasen	Um den Schaum beständig zu machen; gut für Blei- u. Kupfererze sowie Pyrite.
Raffiniertes Kiefernteeöl	Destillation von Kiefernteeöl	rötlichbraun, durchsichtig	0,965–0,990	gut	mittel	überreiche zieml. beständ., mittelgroße Blasen	Als Schlämmer benutzt, wo gewöhnliches Kiefernteeöl zuviel Schaum gibt.
Rohterpen tin	zersetzende Destillation von Kiefernholz	rötlichbraun, durchsichtig	0,980–1,000	vorzüglich	gut	große Mengen elastischer, mittelgroßer Blasen	Als Schlämmer mit Kohlen-, Kiefern-, Hartholzteeöl oder Petroleum gemischt; gut für Zinkerze.
Kiefern tee (dünnflüssig)	zersetzende Destillation von Kiefernholz	braunschwarz, undurchsichtig	1,060–1,080	mittel	gut	kängliche Anzahl spröder, großer Blasen	Als benetzendes Öl angewandt; meistens nur für Kupfererze benutzt.
Harzöl	zersetzende Destillation von Harz	bräunlichrot, durchscheinend	0,955–0,975	vorzüglich	gut	große Anzahl elastischer, mittelgroßer Blasen	Als Schlämmer benutzt; häufig gebraucht für Zinkerze.
Hartholzöl	zersetzende Destillation von Hartholz	schwarz, undurchsichtig	0,960–0,990	vorzüglich	arm	zahlreiche spröde, kleine Blasen	Als Schlämmer; sehr gut für Bleierze.
Hartholzöl (schweres)	zersetzende Destillation von Hartholz	schwarz, undurchsichtig	1,06–1,08	gut	gut	mittelmäßige Anzahl zäher, mittelgroßer Blasen	Allein benutzt für Blei-, Zink- und Kupfererze.
Kohlenteeressot (neutral)	Destillation von Kohlenteer	bräunlichschwarz, undurchsichtig	0,990–1,010	arm	gut	dünne Blasen, gleichgütiges Verhalten	Nur benutzt, um Kohlenteer od. andere schwerflüssige Öle zu verdünnen.
Kohlenteeressot (sauer)	Destillation von Kohlenteer	bräunlichschwarz, undurchsichtig	0,995–1,015	gut	gut	zahlreiche spröde, mittelgroße Blasen	Als Schlämmer; benutzt für Kupfer-, Zink-, Bleierze und Pyrite.
Kohlenteer (dünn)	zersetzende Destillation der Kohle	schwarz, undurchsichtig	1,080–1,110	arm	gut	dünne Blasen	Als benetzendes Öl angewandt in Mischung mit schäumenden Ölen; benutzt für Kupfererze.

Schwimmprozeß durch die gegenseitige Einwirkung der Partikel nicht vorzeitig abgeschauert wird. Nachstehende Verfahren finden Anwendung: 1. Schwefelwasserstoff wird in die Trübe eingeleitet. Vor dem Abschwimmen muß aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben werden. Lästiges Verfahren durch Anwesenheit des giftigen Gases. 2. Beimischungen von Natrium- oder Calciumsulfid. Besonders beliebte Methode; die Gaserzeugung fällt weg. Es werden 0,5–1 kg Chemikalien pro t verbraucht. Die Behandlungszeit des Erzes mit der Sulfidlösung wechselt zwischen 10 Minuten und 24 Stunden. 3. Behandlung durch Schwefeldämpfe. Ein Nachteil ist, daß nur trockene Erze geschwefelt werden können. Das Verfahren ist sehr unsicher. 4. Zusatz geschwefelter Öle. In Amerika gelangen für Bleierze Öle aus der Petroleumdestillation zur Anwendung. Betriebserfahrungen sind nicht bekannt. 5. Zusatz von kolloidem Schwefel (für Kupfererze).

Da wir zu Eingang dieses Aufsatzes die molekulare Oberflächenbeschaffenheit für die Möglichkeit der Flotation verantwortlich gemacht haben, kann es nicht wundernehmen, daß Substanzen mit ähnlicher Oberfläche wie die sulfidischen Erze ebenfalls zum Abschwimmen neigen. Tatsächlich verarbeitet man mit großem Vorteil Graphit, in neuester Zeit in England auch alte Haldenbestände zur Gewinnung der darin enthaltenen Kohle. Ebenso bestehen Verfahren für die Aufbereitung von Ton und zur Gewinnung des Fettes aus den Abwässern der Wollwäschereien. Ferner ist bekannt, daß auch die gediegenen Metalle, wie Gold und Silber, wenn sie in genügend feiner Verteilung vorliegen, sowie Scheelit, Flußspat und Cassiterit ohne weiteres zum Abschwimmen gebracht werden können.

Nachbehandlung der Konzentrate.

Der Schaum mancher Flotationsmaschinen, insbesondere der Rührmaschinen, ist so beständig, daß es nur mit besonderen Hilfsmitteln gelingt, die gasförmige Phase daraus zu entfernen und die Konzentrate dann zu entwässern. Man zerstört die Gasblasen hauptsächlich durch Aufsprühen von Wasser, entwässert hierauf in den bekannten Schüttelkästen bis auf 6–9% Wassergehalt und trocknet unter Umständen an der Luft nach. Auch Eindicker nach dem bekannten Spitzkastenprinzip stehen in Anwendung. Wir dürfen dabei aber nicht vergessen, daß die Feinheit der Produkte außerordentlich groß ist. Wie früher erwähnt, beginnt die Flotation erst bei 40 Maschen; meist zerkleinert man jedoch auf 60–80 Maschen und sieht es dabei gern, bis zu 10% Material von 100–200 Maschen im zerkleinerten Gut zu haben, weil dadurch das Ausbringen quantitativ erheblich besser wird. Dieses staubfeine Material ist jedoch in Eindickern kaum zum Niederschlag zu bringen, jedenfalls nur bei sehr reichlichen Abmessungen der Niederschlagskästen und dann noch mit Verlust. Man hat deshalb vielfach zwecks Entwässerung der Schwimmkonzentrate zu Vakuumfiltern (OLIVER-, PORTLAND-, auch KELLY-Pressen), ähnlich denen bei der Cyanidlaugerei, gegriffen. Indessen bilden auch die genügend entwässerten Erze noch kein verlustlos verhüttungsfähiges Produkt. Alle Nachteile staubförmigen Materials haften ihnen an. Schon bei jeder Umladung ist die Staubentwicklung äußerst lästig und verlustreich. Weder zur Behandlung im Schachtofen, noch zum Verblaserösten sind sie geeignet. Auch dem DWIGHT-LLOYD-Verfahren (Bd. II, 598 ff.) bieten sie Schwierigkeiten. Beim Blasen ist der Anfall an Flugstaub bedeutend, beim Saugrösten verlegt der Staub überdies die Poren des Röstgutes. So ist man genötigt, die Feinerze, wenn möglich, entweder in sehr langen Flammöfen zu verhütten oder sie durch Brikettierung oder durch vorbereitende Agglomeration in stückige Form zu bringen, wenn man einem Hüttenabzug, der in Amerika etwa

1 Dollar pro *t* beträgt, entgehen will. Dabei scheint die Brikettierung weniger geeignet; brennt doch bei höheren Temperaturen das organische Bindemittel heraus, ehe eine Kornvergrößerung durch Sinterung eingetreten ist. Brikettierung ohne Bindemittel ist meist nicht möglich. Mit anorganischen Bindemitteln drückt man den Gehalt an nutzbaren Bestandteilen in den Briketts zu sehr herunter.

BROADBRIDGE gibt in seiner Froth Flotation (The Inst. of Min. and Met., 29. Sitzung 1919/20) einen Stammbaum für die Aufbereitung eines Kupfererzes in Südafrika an, der für viele Anlagen vorbildlich sein dürfte und auf den verwiesen wird.

Literatur: W. BROADBRIDGE, Froth Flotation. Its Commercial Application and its Influence on Modern Concentration and Smelting Practice. The Inst. of Min. and Met., London 1920. — A. W. FAHRENWALD, Testing for the Flotation Process. John Wiley & Sohn, New York 1917. — TH. J. HOOVER, Concentrating by Flotation. The Mining Magazine, London. — H. A. LIVINGSTONE SULMAN, Contribution to the Study of Flotation. Institution of Mining and Metallurgy, London 1919. — T. A. RICKARD and O. C. RALSTON, Flotation. The Mining and Scientific Press, San Francisco 1918. — B. SIMMERSBACH, Die Aufbereitung von Erzen nach dem Schwimmverfahren, *Ch. Ztg.* 45, 357 [1921]. — P. VAGELER, Die Schwimmaufbereitung der Erze. Dresden und Leipzig 1921. *Dr.-Ing. Groß.*

Scopolamin s. Solanaceenalkaloide, Bd. X, 529.

Scopomorphin (Riedel), gebrauchsfertige Ampullen mit je 2 *ccm* einer Lösung von 0,0012 *g* Euscopol (s. Bd. V, 31) und 0,03 *g* Morphinchlorhydrat. 1906 zur Scopolamin-Morphin-Narkose empfohlen. *Zernik.*

Sebacinsäure, 1,8-Dekandisäure, $\text{HCO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wurde neben Azelainsäure in ranzigen Fetten nachgewiesen. Sie entsteht außerdem bei der trockenen Destillation der Ölsäure und beim Kochen von Walrat und Stearinsäure mit Salpetersäure.

Zur Darstellung destilliert man Ricinusölseife mit Ätzkali (vgl. WITT, B. 7, 220 [1874]; E. BÖTKER, Diss. Leipzig 1891; B. 39, 2765 [1906]). Nach dem Abtreiben des gleichzeitig entstehenden Caprylalkohols (Bd. III, 272) löst man den Rückstand in kochendem Wasser auf, filtriert und fällt durch Zusatz von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure die Sebacinsäure aus. Sie krystallisiert aus Wasser in federartigen Krystallen oder dünnen Blättchen, die bei 133,5° schmelzen. $K_{p_{100}}$ 294,5°; $K_{p_{15}}$ 243,5°; $K_{p_{10}}$ 232°; K_{p_0} 164°. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich. 1 Tl. Säure löst sich bei 100° in 50 Tl. Wasser, bei 17° in 1000 Tl. Wasser (NEISON, BAYNE, J. 1874, 625).

Unterwirft man Sebacinsäure der trockenen Destillation im Kohlendioxydstrom, so entsteht Nonylsäure (ASCHAN, B. 45, 1608 [1912]); trockene Destillation mit Kalk führt zum Cyclohexanon (ZELINSKY, B. 40, 3277 [1907]). Beim Kochen mit der 5fachen Menge Salpetersäure, spez. Gew. 1,41, bilden sich Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure neben etwas 4-Nonanondisäure (E. BÖTKER, J. pr. Ch. [2] 85, 221 [1912]).

Die Alkalisalze der Sebacinsäure sind in Wasser leicht löslich; die neutralen Salze der Erdalkalien ziemlich schwer löslich. Dagegen löst sich die Magnesiumverbindung zum Unterschied von den Magnesiumsalzen der höheren Fettsäuren in Wasser leicht auf und kann deshalb zum Nachweis von Ricinusöl in fetten Ölen dienen (Mitteilungen der CHEM. FABRIK FLÖRSHEIM; s. HOLDÉ, Untersuchungen der Kohlenwasserstofföle und Fette, 5. Aufl., Berlin 1918).

Die freie Sebacinsäure ist ohne technische Bedeutung, während ihre neutralen Ester mehrfache Verwendung finden. Man erhält sie in der üblichen Weise durch Erhitzen von Sebacinsäure mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart von etwas gasförmiger Salzsäure oder konz. Schwefelsäure. Der Dimethylester siedet unter geringer Zersetzung bei 288° (NEISON, J. 1876, 576). Er ist bei gewöhnlicher

Temperatur fest, farb- und geruchlos. Aus Äther kann er in Nadeln oder Tafeln vom *Schmelzp.* 38° erhalten werden. Der Diäthylester, *Kp* $307-308^{\circ}$, *Kp*₂₀ 196° , stellt ein farbloses Öl dar von sehr schwachem Eigengeruch, das bei $4-5^{\circ}$ erstarrt. *D*₁₅ 0,96824 (PERKIN, *Soc.* **45**, 518). Theoretisch interessant ist seine Entstehung bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von adipinäthylestersaurem Kalium (BROWN und WALKER, *A.* 261, 121).

Beide Ester sind noch in stark verdünntem Alkohol leicht löslich und besitzen außerdem ein hohes Lösungsvermögen für ätherische Öle, Mineralöl und Vaseline. Sie werden daher in der Parfümeriebranche häufig als billige Lösungs- und Fixiermittel für andere flüchtigere Gerüche, z. B. zur Herstellung sog. alkoholfreier Blütentropfen, verwendet. Der Diäthylester ist außerdem ein Bestandteil mancher künstlichen Fruchtäther wie Melonen-, Johannisbeer-, Himbeer- und Pfirsichäther (Bd. V, 588).

Sebacinsäureester wurden ferner als Campherersatzmittel zur Darstellung celluloidartiger Massen (GOLDSMITH und BRITISH XYLONITE COMPANY, *D. R. P.* 139738; Bd. III, 266, 308) vorgeschlagen; doch scheint sich ihre Verwendung in der Praxis nicht bewährt zu haben.

Szameitat.

Secacornin (früher Ergotin KELLER), **Secalan**, **Secalysatum** s. Mutterkornpräparate, Bd. VIII, 286.

Zernik.

Sedobrol (CHEM. WERKE GRENZACH), 2 g schwere Tabletten, die nach Angabe des Darstellers je 1,1 g Bromnatrium und 0,1 g Kochsalz neben pflanzlichen Extraktivstoffen und Fett enthalten. In heißem Wasser gelöst, geben sie eine Flüssigkeit von Bouillongeschmack. 1912 insbesondere für Dauerbromkuren eingeführt.

Zernik.

Seewasserbeständige Bronze. Als besonders beständig gegen die Einwirkung von Seewasser wird eine Reihe von Kupferlegierungen bezeichnet, ohne daß aber bislang zweifelsfrei festgestellt sein dürfte, welche Legierung wirklich den besten Widerstand hat. Es handelt sich meist um Zink- oder Zinn-Kupfer-Legierungen sowie um solche aus Kupfer und Aluminium (Aluminiumbronzen). In Frage kommen besonders folgende Zusammensetzungen (in %):

Kupfer	Zinn	Zink	Aluminium	Nickel	Eisen	Mangan	Blei
99,5	1,5	—	—	—	—	—	—
70	—	30	—	—	—	—	—
70	1	29	—	—	—	—	—
91	—	—	9	—	—	—	—
60	—	40	—	—	—	—	—
52	—	41	0,2	5	1	0,8	—
70	—	28	—	—	—	—	2
62,8	—	30,7	—	—	—	—	0,5

Es handelt sich also in den meisten Fällen um messingartige Legierungen (*Zeitschrift für Metallkunde* **12**, 49 [1920]).

E. H. Schulz.

Segerkegel s. Tonwaren.

Seide ist der sehr widerstandsfähige Faden, mit dem sich gewisse Raupen einspinnen, bevor sie sich in eine Puppe, d. h. die Übergangsform zum Schmetterling, verwandeln. Die anfangs klebrige Ausscheidung der Raupe erhärtet an der Luft und schließt sich zu einer Hülle, dem Kokon, zusammen, der die Puppe gegen Witterungseinflüsse und gegen Feinde schützt. Läßt sich der Faden nach Entfernung des äußeren wirren Geflocks als ganzer fortlaufend aus dem Kokon wieder abhaspeln, so spricht man von „echter“ oder auch Maulbeerseide, weil sie von dem Maulbeerspinner erzeugt wird; hat aber die Raupe beim Spinnen öfter abgesetzt, so daß der Faden nicht wieder abgewickelt werden kann, sondern der ganze Kokon erst mechanisch zerfasert werden muß, um ähnlich wie z. B. lose Baumwolle auf

Maschinen versponnen zu werden, so bezeichnet man solche Seide als „wilde“, weil solche Spinner nicht gezüchtet werden, sondern wild leben und höchstens durch Anpflanzen ihrer Nahrungspflanzen und Schutz vor Feinden gefördert werden. Die echte Seide wird allein von dem Maulbeerspinner, *Bombyx mori*, erzeugt. Seine Heimat ist Ostasien. Der Name Seide stammt vom chinesischen Si.

Schon vor 3000 v. Chr. bereiteten die Chinesen Angelschnüre und Saiten für Musikinstrumente, indem sie aus den Spinndrüsen der Raupe Fäden ausdrückten und auszogen. 2698 v. Chr. soll die Kaiserin SI-LUNG-SHI das Abwinden und Verweben des Fadens erfunden haben. 552 sollen 2 persische Mönche in hohlen Stöcken Seidenraupeneier aus Ostasien dem Kaiser JUSTINIAN nach Byzanz gebracht haben. Damit begann die Seidenraupenzucht in Europa, wo sie sich namentlich in den Mittelmeerländern ausbreitete.

Die Maulbeerseide.

Die Zucht des Seidenspinners hängt wesentlich ab von dem durch Klima und Bodenbeschaffenheit bedingten Gedeihen des Maulbeerbaums, *Morus alba*, dessen Blätter der Raupe als Nahrung dienen. Versuche, den Spinner an andere Nahrung, z. B. Schwarzwurzel, zu gewöhnen, sind nach anfänglichen Erfolgen immer wieder gescheitert. Die Maulbeerbäume werden aus Schößlingen gezogen, die in Reihen gepflanzt sind. Vom 10. bis zum 20. Jahr ihres Wachstums liefern sie das reichlichste Futter. Nach WITT sind 1000 elfjährige Maulbeerbäume erforderlich, um die 458 kg Blätter zur Fütterung der 14000 Raupen zu liefern, die $1\frac{1}{2}$ –2 kg Seide erzeugen. Die Eier zur Aufzucht werden der Blutauffrischung wegen von den europäischen Züchtern meist aus Japan bezogen, da die dortigen Raupen weniger Krankheiten unterworfen sind. Frisch gelegt, sehen die Eier gelb, nach der Überwinterung blaugrau aus. 1400 Stück wiegen etwa 1 g. Bei allmählicher Temperatursteigerung, täglich um 2° bis auf 25°, schlüpfen die $2\frac{1}{2}$ mm langen, schwärzlich behaarten Räumchen aus. Dies geschieht in den sog. Bruträumen. Von da kommen die Räumchen mit den Maulbeerräupchen, auf denen sie sitzen, auf Hürdengestelle in den sog. Fütterungsräumen der Raupereien oder Magnanerien. Hier herrscht peinliche Reinlichkeit; der Chinese wäscht sich und kleidet sich um, bevor er die Rauperei betritt. Temperatur und Feuchtigkeit werden immer gleich gehalten. Die Raupen wachsen rasch, werden bis zu 8 cm lang, 5 g schwer, und sind dann weiß und unbehaart. Am 5., 10., 16. und 22. Tage häuten sie sich, wonach sie jedesmal auf frische Hürden gebracht werden. Zwischen dem 30. und 35. Tage verpuppen sie sich. Während des Wachstums erzeugen sie in 2 an der Unterseite ihres Körpers gelegenen Drüsen die später zur Seide erhärtende Spinnflüssigkeit. Die Raupe spinnt zunächst eine Art Hängematte (Bourre) als Unterlage für den Kokon, indem sie einige Zweige durch wirre Fäden verbindet. Dann spinnt sie in ununterbrochenen 8-förmigen Windungen den eigentlichen Kokon. Nach $3\frac{1}{2}$ –4 Tagen ist sie fertig, häutet sich zum letzten Mal und wird zur Puppe. Die besten männlichen und weiblichen Kokons — die letzteren sind eiförmig, die ersteren in der Mitte etwas eingeschnürt — werden für die Fortzucht ausgelesen, die übrigen an die Seidenhaspelen abgeliefert. Nach etwa 20 Tagen, bei einer Temperatur von 19–20°, streift der Schmetterling die Puppenhülle ab, speichert den Kokon so weit auf, daß er mit den Vorderfüßen die Fäden auseinander schieben kann und kriecht aus. Nach wenigen Stunden vermag er zu fliegen und sich zu paaren. Darauf bringt man die Weibchen nach dem PASTEURSchen Verfahren in einzelne Zellen aus Karton, wo sie nach etwa 10 Stunden etwa 400 Eier legen und sterben. Ergibt der spätere mikroskopische Befund, daß das Weibchen krank war, so werden die von ihm stammenden Eier vernichtet, um so der Verbreitung der mannigfachen Krankheiten des Seidenspinners (Fleckkrankheit, Schlaf-, Kalk-, Fettsucht u. a.) vorzubeugen.

Zur Gewinnung der Seide werden die nicht zur Weiterzucht bestimmten Kokons entweder einige Stunden auf 75° erhitzt oder Wasserdämpfen ausgesetzt, um die Puppen zu töten. Das Verfahren mit Wasserdampf ist zwar kürzer, erfordert aber die sofortige Weiterverarbeitung, um Schimmelbildung zu verhüten. Zum Zweck des Abhaspeln werden die Kokons kurze Zeit in siedendem Wasser erweicht und zu je 4–18 in ein Becken mit Wasser von 28° übergeführt. Die Anzahl hängt von der gewünschten Dicke des Rohseidenfadens ab. Durch Quirlen der Kokons mit einem Reisigbesen findet die Arbeiterin leicht den Anfang des Fadens; sie wirft ihn auf den Haspel und ersetzt ihn durch einen neuen, sobald er zu Ende geht oder abreißt. Der Haspel macht 800–900 Umdrehungen in der Minute; der Fadenführer bewegt sich hin und her. Dadurch wird bewirkt, daß wohl die einzelnen Kokonfäden beim gemeinsamen Auflaufen durch den erweichten Seidenleim miteinander verkleben, nicht aber die aus ihrer Vereinigung entstandenen Rohseidenfäden. Diese nennt man Grège; man erhält aus 100 g Kokon etwa 9 g, da der Kokon aus 14,8% Seide, 0,7% Seidenabfall, 16,8% trockener Puppe und 68,2% Wasser besteht. Organzin oder Kettseide erhält man durch scharfes, Tram oder Schußseide durch schwaches Verdrehen mehrerer Grègefäden.

Die bei der beschriebenen Gewinnung der Rohseide sich ergebenden Abfälle werden mit den nicht abhaspelbaren Kokons (z. B. fleckigen, Doppelkokons u. a.) wie Baumwolle und Wolle auf entsprechenden Maschinen zu sog. Schappe versponnen. Die Abfälle der Schappespinnerei werden dann abermals versponnen zu der noch geringerwertigen Bourette. Die Nummer der Schappe- und Bourettegarne entspricht derjenigen der Wollgarne; sie gibt an, wieviel m auf 1 g gehen. Der Titer der gehaspelten Seide dagegen in „deniers“ gibt an, wieviel g 9000 m wiegen (neuerdings auch 10000 m).

Eigenschaften. Physikalisch zeichnet sich die Seide durch ihren hohen Glanz und ihre Festigkeit aus. Hinzu kommt eine unvergleichliche Dehnbarkeit, nämlich 15–20%. Die Seide ist ein vorzüglicher Isolator für Wärme und Elektrizität. Polarisiertes Licht dreht sie als Eiweißkörper links. Unter dem Mikroskop erkennt man bei Rohseide noch den von den beiden Spinndrüsen der Raupe gebildeten Doppelfaden, ferner die die innere Fibroinschicht umschließende Sericinrhülle. Ist letztere durch einen Entbastungsprozeß entfernt, so tritt der glatte Fibroinfaden zutage, der infolge seines geringeren Querschnitts (17–40 μ) mit mercerisierter Baumwolle nicht zu verwechseln ist. Das *spez. Gew.* ist gering, nur 1,442–1,32; für Fibroin geringer als für Sericin.

Chemisch ist die Seide recht widerstandsfähig. Sie verträgt im reinen Zustande Temperaturen bis 170° . Auch Wasser wirkt im Gegensatz zu Wolle erst bei 180° auf sie. Außer dem bereits erwähnten Fibroin (72–76%) und Sericin (22–23%) enthält die Rohseide noch etwa 0,3–1,6% Mineralsalze und 1–3% Wachs und Fett. Das Fibroin selbst enthält als Durchschnitt aus verschiedenen Analysen 48,5% C, 6,4% H, 18,4% N und 26,7% O. SCHÜTZENBERGER schlug dafür die Formel $(C_{15}H_{25}N_5O_8)_x$ vor, während das so ähnliche Sericin je 2 Atome O und H mehr haben soll. Im Gegensatz zum Fibroin ist das Sericin in Alkalien, sogar schon in Seifenlösungen, in der Hitze sehr leicht löslich. Man macht davon beim Entbasten der Seide in der Technik Gebrauch (Bd. VI, 165). Das Fibroin gibt die bekannten Reaktionen der Eiweißkörper, insbesondere die Biuretreaktion, d. h. Violettfärbung einer mit einem Tropfen Natronlauge versetzten Kupfervitriollösung. Seide löst sich in Kupferoxydammoniak langsamer als Baumwolle. Konz. Säuren lösen sie schon in der Kälte, u. zw. Salz- und Schwefelsäure unter gleichzeitiger Braun- bis Violett-,

Salpetersäure unter Gelbfärbung. Alkalien greifen die Seide besonders in der Hitze an, aber langsamer als Wolle. Ammoniak ist so gut wie unschädlich. Gegen Reduktionsmittel und schwache Oxydationsmittel ist sie vollständig unempfindlich; sie kann daher auf diesem Wege gebleicht werden (Bd. VI, 167). Unterchlorigsaure Salze aber und starke Oxydationsmittel wie *konz.* Chromsäure und Permanganatlösungen zerstören sie. Gerbstoffe und Metallsalze wie Zinnchlorid zieht sie begierig an. Darauf beruht die technisch ausgeübte Seidenbeschwerung (Bd. VI, 168). Die Seide ist sehr hygroskopisch. Sie kann bis 30% Feuchtigkeit aufnehmen, ohne sich feucht anzufühlen. Im Handel wird sie daher „konditioniert“, d. h. durch Trocknen bei 140° wird das Trocken- und durch Hinzurechnen von 11% das Handelsgewicht ermittelt. (Über Entbasten, Beschwerden der Seide s. Bd. VI, 165.)

Wirtschaftliches. Nach KERTESZ, Textilindustrie 1917, S. 14, betrug die Welterzeugung von Rohseide in der Kampagne 1912–1913 in t:

	Kokons	Rohseide		Kokons	Rohseide
Frankreich	6 234	505		60 945	5 190
Italien	47 470	4 105	Asiatische Türkei	10 213	898
Österreich-Ungarn	3 482	294	Europäische Türkei	3 035	260
Spanien	1 030	78	Rußland	9 194	735
Schweiz	44	4	Persien	3 120	250
Bulgarien (1911)	1 497	109	Japan	166 736	14 590
Rumänien (1911)	191	16	China	133 060	11 672
Serbien (1910)	362	29	Indien	2 100	168
Griechenland	635	50	Indochina	187	15
	60 945	5 190	Zusammen	388 590	33 778

Der Wert dieser Welterzeugung an Rohseide berechnete sich damals auf etwa 1073 Millionen M. Dazu kommt aber noch die aus den Ausschußkokons und Abfällen gewonnene Schappe und Bourette, nämlich etwa 20 273 t – $\frac{3}{4}$ Schappe und $\frac{1}{4}$ Bourette – im Wert von 243 Millionen M. Diesen Zahlen liegt die Annahme zugrunde, daß der Ertrag an Schappe und Bourette aus den ganzen Kokons 60% desjenigen an Grege ist.

Die wilden Seiden.

Die wilden Seiden treten in ihrer Bedeutung erheblich gegen die echten zurück. Die Weltproduktion an Tussah, die hauptsächlich in Betracht kommt, betrug 1912/13 nur 1000 t im Wert von 17 Millionen M. Die Tussah ist das Erzeugnis von *Antheraea mylitta*, die in Indien und Südchina verbreitet ist. Der Schmetterling ist, wie die übrigen zur Klasse der wilden Seidenspinner gehörigen, lebhaft gefärbt und gezeichnet. Er lebt 11 Tage. Nur das Männchen fliegt umher, während das Weibchen meist sitzen bleibt und 3 Tage nach dem Ausschlüpfen seine Eier ablegt. 12 Tage darauf kriechen die Räupchen aus. Sie nähren sich von verschiedenen einheimischen Pflanzen, gedeihen aber auch, wie europäische Zucht gelehrt hat, von Eichenblättern. Alle 5–8 Tage häuten sie sich. Am 40. bis 45. Tage, nachdem sie 13–14 cm lang und $2\frac{1}{2}$ –3 cm dick geworden sind, spinnen sie ihren braungefärbten, eiförmigen Kokon, der mittels eines Stieles an einem Zweig aufgehängt ist. Dabei scheidet die Raupe zugleich aus ihrem After eine dickliche Masse von saurem harnsauren Natrium ab, die sie als Kitt in die Fugen des Kokons hineinstreicht. Daher ist ihr Kokon härter als der von *Bombyx mori*. 4–6 Wochen später schlüpft der Schmetterling aus. Die Gewinnung der Tussahseide ließe sich vielleicht ganz gut durch Abhaspeln bewirken, wenn man sich die Mühe nähme, die verkittende Substanz der Kokons vorher genügend durch alkalische Mittel aufzuweichen. Bis jetzt wird alle Tussah ähnlich wie Schappe gewonnen.

Physikalisch unterscheidet sich die Tussah von der echten Seide durch ihre braune Färbung, ihren geringeren Glanz und ihr mikroskopisches Bild. Sie besteht zwar auch aus 2 Einzelfäden, diese sind aber nicht von einer Bast-schicht umhüllt,

sondern ganz und gar und außerdem unregelmäßig von ihr durchdrungen. Eigentümlich ist ferner die große Dicke der Fäden — 40–70 μ — und eine durch das Zutagetreten von Fibrillen hervorgerufene Längsstreifung. Chemisch ist der Unterschied fast noch größer, indem die wilde Seide noch viel widerstandsfähiger ist. So vermag *konz.* Salzsäure Tussah erst bei längerem Kochen zu lösen. Selbst kochende Kalilauge wirkt kaum ein. Der Aschengehalt beträgt 5–6%.

Diese größere Dauerhaftigkeit, verbunden mit größerer Billigkeit infolge der einfachen Gewinnung und des geringen Bastverlustes, sichern der Tussah eine dauernde Verwendung. Für viele Zwecke wie Plüshe, Samte, Teppiche, Besatzartikel, Stickereien ist sie geradezu unersetzlich, da sie infolge ihrer ausgeprägten Fibrillenstruktur eine Steifigkeit und dabei doch genügende Elastizität mitbringt, die der echten Seide nicht in dem Maße zu eigen ist.

Gebleicht wird die Tussah, nachdem sie mit einer Lösung von 10 g krystallisierten Soda im l Wasser 1 Stunde abgekocht, gespült und mit 2–3 g Salzsäure im l lauwarm abgesäuert und wieder gespült wurde, in einem starken Wasserstoff-superoxydbade (Bd. II, 663); zur besseren Vollendung folgt öfters noch ein Blankitbad (Bd. II, 669). Auch das Verfahren mit Bariumsuperoxyd (Bd. II, 662) wird angewendet.

Von anderen wilden Spinnern verdienen noch Erwähnung: *Antheraea Yamamai*, der japanische Eichenspinner, dessen Seide der echten Seide am ähnlichsten ist. Der Kokon ist regelmäßig gesponnen, abhaspelbar und von blaßgrüner Farbe. *Antheraea Pernyi*, der chinesische Eichenspinner, dessen Seide der Tussah sehr nahe steht, nur etwas feiner, brauner und glanzloser ist. *Antheraea assama*, der indische Mugaspinner, dessen Seide ebenfalls der Tussah nahesteht. Die Kokons sind je nach Nahrung weiß oder blaßbraun. Die ganze Erzeugung wird in Indien verbraucht. *Attacus ricini*, der indische Ricinusspinner, der die Eriaseide liefert. *Attacus atlas*, der in China heimische, die Fagaraseide liefernde, ist der größte aller Schmetterlinge.

In den letzten Jahren vor dem Weltkrieg hat die afrikanische oder Nesterseide Aufsehen erregt. Sie stammt von Familienspinnern, deren Raupen zu Hunderten in Nestern leben. Es handelt sich um Arten der in Deutsch-Ostafrika heimischen Gattung *Anaphe*, hauptsächlich *A. infracta* und *A. venata*. Die Nester sind 15–40 cm lang und 8–15 cm dick. Innerhalb einer noch von einem Fadengewirr umgebenen 1 mm starken braunen pergamentartigen Haut liegen die etwa 4 cm langen und etwa 8 mm dicken Einzelkokons. Ein Nest wiegt etwa 50 g. Die Kokonfäden sind bandförmig, 22–26 μ breit und 9–10 μ dick, also außerordentlich fein. Infolgedessen läßt sich *Anapheschappe* bis zu 200er, ja 400er Garn ausspinnen, dagegen Tussah nur bis 160er (metrisch). Vorteilhaft ist ferner das geringe *spez. Gew.*, nur 1,282. Leider rufen die feinen Raupenhärchen, mit denen die Nester durchsetzt sind, leicht Entzündungen der Schleimhäute hervor, ein Übelstand, der der Gewinnung noch Schwierigkeiten entgegengesetzt (Els. Textilblatt 1914, 42).

Spinnenseide ist bis jetzt nur versuchsweise zur Erzeugung von Garnen und Geweben benutzt worden. E. FISCHER hat die Seide von *Nephila madagascariensis*, einer in den Wäldern Madagaskars lebenden und dort auch in kleinen Käfigen gehaltenen, großen Spinne, untersucht und als dem Fibroin sehr nahe verwandt befunden. Die Spinnwarze der *Nephila* befindet sich an ihrem Hinterleib (*Färb. Ztg.* 1901, 80; *Prometheus* 1917, 554; *Zeitschr. f. ges. Textilind.* 1918, 189).

Muschel- oder Sceseide, Byssus, ist ebenfalls dem Fibroin sehr ähnlich und wird von Steckmuscheln (besonders *Pinna nobilis* und *rudis*) in Form eines vielfaserigen, langen Stranges erzeugt, mit Hilfe dessen sie sich an Felsen im Meer befestigen.

Die Fäden sind braun, von elliptischem Querschnitt und 3–6 cm lang und 10–100 μ dick. Sie werden meist ungefärbt zu Geldtäschchen, Wäschestücken u. dgl. verarbeitet, die aber infolge des seltenen Vorkommens sehr kostbar sind.

Literatur: Außer den unter Baumwolle (Bd. II, 201) bereits erwähnten Werken: JOH. BOLLE, Der Seidenbau in Japan. Leipzig 1898. — H. SILBERMANN, Die Seide, ihre Geschichte, Gewinnung und Verarbeitung. 2 Bände. Dresden 1897. — CARL H. STEINBECK, Bleichen und Färben der Seide und Halbseide. Berlin 1895. — K. STIRM, Chemische Technologie der Gespinnstfasern. Berlin 1913.

Ristenpart.

Seide, künstliche, s. Kunstseide, Bd. VII, 305.

Seidenfarbstoffe eignen sich wegen ihres klaren, feurigen Tones besonders zum Färben von Seide.

Seidenblau (*M. L. B.*), BTSL (*Griesheim*), ist gleich Baumwollblau 3 B (Bd. II, 186); (*Bayer*) ist gleich Methylblau 3 G (Bd. VIII, 89). Seidengrau O wasserecht (*M. L. B.*) ist gleich Methylengrau (Bd. VIII, 90). Seidenponceau G (*Kalle*) ist gleich Echtsäureponceau (Bd. IV, 294). Seidenrot R (*BASF*) ist gleich Echtseidenrot (Bd. IV, 295); ST (*Kalle*), 1904. Seidenscharlach G (*Bayer*) ist ein saurer Azofarbstoff. Seidenschwarz B (*Leonhardt*), 1898; DB (*Cassella*), 1904; 4 BF extra und 6 B extra (*Agfa*). Seidenwollschwarz 3 B, T (*M. L. B.*), 1912, färben Wollseide seitengleich.

Ristenpart.

Seife ist die Bezeichnung für die Salze der höheren Fettsäuren mit wenigstens 8 C-Atomen; im engeren Sinn und nach dem Gebrauch des täglichen Lebens versteht man darunter die Alkalisalze dieser Fettsäuren, insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze. Infolge ihrer ähnlichen Eigenschaften werden auch die Salze der Harzsäuren (Bd. VI, 405) in der Technik zu den Seifen gerechnet. Die bekanntesten Vertreter der im Verkehr befindlichen Seifen sind die Kernseifen und die Schmierseifen. Erstere sind Natronseifen, letztere Kaliseifen. In den Seifen des Handels liegen jedoch keineswegs definierte chemische Verbindungen vor, sondern Systeme von ziemlich komplizierter Zusammensetzung (vgl. u.).

Historisches. Die ersten positiven Nachrichten aus dem Altertum über Benutzung der Seifen finden sich bei GALENUS im 2. Jahrhundert n. Chr. GALENUS gibt an, daß die Seife aus Fett und Aschenlauge mit Kalk hergestellt werde, als Heilmittel erweichend wirke und den Schmutz von Körpern und Kleidern entferne. Frühere Angaben bei PLINIUS deuten nur darauf hin, daß ein aus Talg und Holzasche bereitetes Produkt von seifenähnlicher Beschaffenheit bei den Galliern und Germanen als Haarpomade benutzt worden sei; dagegen sind keine Anhaltspunkte dafür vorhanden, daß die Verwendung als Waschmittel damals bereits bekannt gewesen sei. Ebenso ist die Angabe, die Seife sei eine Erfindung der Phönizier, nicht in exakter Weise belegt. Die in Germanien hergestellte Seife dürfte eine Kaliseife gewesen sein, wie sie mit Hilfe der Asche von Landpflanzen erzeugt wurde, während die härtere gallische Seife mit der natronhaltigen Asche von Seepflanzen hergestellt wurde. Die Verwendung der in den Mittelmeerländern reichlich vorhandenen Seepflanzenasche und des dort ebenfalls reichlich vorhandenen Olivenöls zur Seifenbereitung führte schon sehr früh zur Entwicklung einer gewerbsmäßigen Seifenherstellung in den Häfen des Mittelländischen Meeres. Schon im 9. Jahrhundert findet sich die Seifenherstellung in Marseille; im 11. Jahrhundert wurde durch die Kreuzzüge die Entwicklung dieser Industrie gefördert. Im 15. Jahrhundert treten die italienischen Küstenstädte, insbesondere Savona und Venedig, als Produktionsstätten für Seife hervor, später im 17. Jahrhundert auch Genua. Durch den Handel der italienischen Städte kamen diese Seifen auch nach Nordeuropa. Im 17. Jahrhundert wurde durch Maßnahmen des Ministers COLBERT die inzwischen zurückgegangene Marseiller Seifenindustrie neu belebt und nahm dann bis in die neueste Zeit eine andauernd aufsteigende Entwicklung.

In Deutschland war die Seife im Mittelalter noch Luxusartikel. Die Wäsche wurde im wesentlichen mit Holzaschenlauge gereinigt. Soweit eine Herstellung von Seifen erfolgte, dienten als Rohmaterial hauptsächlich Talg und Holzasche, in den norddeutschen Küstenländern auch Tran. Die Seife wurde vielfach hauswirtschaftlich erzeugt; daneben kamen später handwerkliche Seifensiedereien auf. In Bayern z. B. läßt sich erst im 17. Jahrhundert eine gewerbsmäßige Seifensiederei nachweisen. Im übrigen wurde der Bedarf durch importierte venezianische und genuesische Seife gedeckt. Trotz der verhältnismäßig geringen Entwicklung der Seifensiederei finden wir schon im 18. Jahrhundert Nachrichten über die Verfälschung der Seife, welche bis in die Gegenwart eine unerfreuliche Rolle spielen sollte.

Eine Entwicklung der Seifenherstellung zur Industrie im wirklichen Sinne des Wortes erfolgte erst, als durch die Erfindung LEBLANCS Soda in großen Mengen zur Verfügung stand und als in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts durch die Einfuhr tropischer Öle und Fette die Menge der verfügbaren Rohstoffe eine früher ungeahnte Erweiterung erfuhr. In den Dreißigerjahren wurde zuerst in

Deutschland das Cocosöl zur Herstellung sog. kaltgerührter Seifen verwendet. Das Palmöl führte sich speziell in der englischen Seifenfabrikation ein. Durch den Engländer KENDAL wurde zu Anfang der Vierzigerjahre die Leimseifenfabrikation in Deutschland begründet. In den ersten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts erhielt die Seifenfabrikation ein neuartiges Rohmaterial in Gestalt des Oleins, dessen Verarbeitung zuerst in Frankreich im Jahre 1834 durch BÉNOIT DROUX vorgenommen wurde. Von Amerika aus bürgerte sich die Verwendung von Harz zur Seifenherstellung auch in Europa ein. Während man in Frankreich das Harz als Verfälschung der Seife betrachtete, spielt es in Deutschland als legitimer Bestandteil der Seife dauernd eine bedeutende Rolle und wird insbesondere wegen der das Schaumvermögen der Seife vergrößernden Wirkung gern angewendet.

Etwa um die Jahrhundertwende wurde die Seifenindustrie in größerem Umfang auf die Verarbeitung von Rohstoffen abfallender Qualität angewiesen, nachdem infolge des Aufblühens der Kunstspeisefett- und Margarineindustrie und des sich stetig steigernden Fettkonsums zu Ernährungszwecken eine erhebliche Preissteigerung der Fette und eine gewisse Knappheit der Weltvorräte eingetreten war. Diese Entwicklung gab den Anstoß zur Vervollkommnung der Fettraffinationsmethoden; insbesondere wurde die Fettsäuredestillation auch in den Dienst der Seifenindustrie gestellt. Um aus minderwertigen dunklen Fetten ansehnliche Seifen zu erzielen, griff man zur chemischen Bleichung der Öle und Seifen durch Oxydations- und Reduktionsmittel.

Die Spaltung der Fette vor der Verseifung führte sich seit Beginn des 20. Jahrhunderts auch in der Seifenindustrie immer mehr ein, nachdem infolge der sehr scharfen Konkurrenz die Seifenpreise im Verhältnis zu den Rohstoffpreisen recht gedrückt waren und der Seifenfabrikant durch Erzeugung von Glycerin die Rentabilität seines Betriebs zu steigern versuchen mußte. Die Einführung der Fettspaltung gestattete zugleich, den Verseifungsprozeß durch Anwendung von calcinierter Soda an Stelle von Ätznatron zu verbilligen.

In maschineller Beziehung behalt sich die Seifenindustrie bis in die neueste Zeit mit einem äußerst primitiven Inventar. Die größeren Fabriken gingen in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts zum Dampftrieb über und verließen das System der direkten Feuerung des Siedekessels. Auf diese Weise wurde es möglich, eine Massenfabrikation in großen Kesseln durchzuführen, welche die Herstellung mehrerer Wagen Seife in einem Sud gestatteten. Einer der wesentlichsten Fortschritte war die zu Anfang des 20. Jahrhunderts eingeführte künstliche Kühlung der Seife, welche den Produktionsprozeß erheblich abkürzte. Bis dahin war man gewohnt, die Seife in großen Kühlkästen (Formen) der allmählichen Abkühlung und Erstarrung zu überlassen. Besondere Fortschritte in maschineller Beziehung machte während des 19. Jahrhunderts die Toiletteseifenfabrikation. Während man bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts Toiletteseife durch Parfümierung von flüssiger Kernseife oder kaltgerührter Cocosseife herstellte, kam um diese Zeit das Pilierv Verfahren auf. Von besonderer Bedeutung für die Toiletteseifenfabrikation war die von CRESSONIÈRES eingeführte unmittelbare Verarbeitung von flüssiger Seife auf getrocknete Seifenspäne. Durch die Einführung des Piliervfahrens wurde es erst möglich, alkali- und hitzeempfindliche Riechstoffe zur Parfümierung von Seife zu verwenden.

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts kamen die sog. Seifenpulver, Gemische von Seife und Soda, auf, welche zum Teil mit Hilfe einer erheblichen Reklame eingeführt wurden und wegen ihrer bequemen Verwendung sich rasch Anhänger erwarben. Der neueste Fortschritt auf diesem Gebiet bestand in der Herstellung von Seifenpulvern mit bleichenden Zusätzen (Persalzen). Während des Weltkrieges haben die Seifenpulver eine ungeahnte Bedeutung erlangt, da es durch Herstellung größerer Seifenpulvermengen überhaupt erst möglich wurde, bei der herrschenden außerordentlichen Fettknappheit den Bedarf der Bevölkerung an Waschmitteln einigermaßen zu decken.

Als Kriegsprodukt von zweifelhaftem Wert müssen auch die hochgestreckten tonhaltigen Seifen erwähnt werden (K.-A.-Seifen). Mit Hilfe des Piliervfahrens gelang es, Kerseife mit der 3–4fachen Menge Ton zu strecken. Diese Seife stieß bei den Verbrauchern auf heftige Abneigung, die infolge ihrer mangelhaften Beschaffenheit auch durchaus berechtigt war. Es ist daher kaum anzunehmen, daß derartige Fabrikate in normalen Zeiten weiter hergestellt werden.

Eigenschaften der Seifen. Im allgemeinen stellen die Seifen der festen Fettsäuren krystallisierbare Stoffe dar, während die Salze der ungesättigten Fettsäuren nur teilweise krystallisiert erhalten werden können. Das Kalium- und Ammoniumsalz der Ölsäure besitzt bereits Plastizität und bildet sog. flüssige Krystalle.

Die wasserfreien Seifen sind hygroskopisch, u. zw. die Kaliumsalze in erheblich höherem Maße als die Natriumsalze, ebenso die Salze der ungesättigten Fettsäuren in höherem Grade als die Salze der gesättigten Fettsäuren.

In Wasser lösen sich die fettsauren Alkalisalze zu stark schäumenden Lösungen und erleiden dabei, da die Fettsäuren sehr schwache Säuren sind, in geringem Umfange Hydrolyse. Die wässerigen Seifenlösungen stellen einen theoretisch äußerst interessanten Typ von Lösungen dar, sie gehören zu den sog. kolloiden Elektrolyten (vgl. weiter unten). Entsprechend diesem kolloiden Charakter der Lösungen kann von einer definierten Löslichkeit bzw. einer Sättigungskonzentration nicht gesprochen werden. Mit steigender Konzentration wächst die Viskosität der Seifenlösungen außerordentlich stark. Die konz. Lösungen sind sirupös-dickflüssig, ähneln

in ihrer Beschaffenheit einer Leimlösung und werden daher auch als „Seifenleime“ bezeichnet.

Die Alkalisalze der festen Fettsäuren sind in kaltem Wasser nicht unzer setzt löslich; sie erleiden Hydrolyse, und beim Natriumstearat geht in Berührung mit großen Wassermengen nur Alkali in Lösung, während eine saure Seife ungelöst zurückbleibt (CHEVREUL). In heißem Wasser sind die Seifen fester Fettsäuren klar löslich; die Seifen flüssiger Fettsäuren lösen sich bereits bei Zimmertemperatur vollständig auf. Hiermit steht im Zusammenhang, daß solche technischen Seifen, welche vorwiegend Salze hochmolekularer fester Fettsäuren enthalten, in der Kälte keine erhebliche Waschwirkung äußern, sondern erst in heißer Lösung wirksam werden, während die aus flüssigen Ölen erzeugten Seifen sowie die fettsauren Salze niedrigmolekularer fester Fettsäuren bereits bei Zimmertemperatur in hohem Maße Waschwirkung und Schaumvermögen besitzen. Bei Abkühlung scheiden sich aus verdünnten, klaren Lösungen der Seifen (1–2%) saure Salze bzw. Komplexe von Seife und Fettsäure ab, u. zw. bei einer unterhalb des Schmelzpunktes der Fettsäure liegenden Temperatur. Die Differenz der Temperaturen wächst beim Hinabsteigen in der homologen Reihe, wie folgende Beispiele zeigen:

	Na-Stearat	Na-Palmitat	Na-Laurat
Ausscheidungstemperatur der Seife . . .	60°	45°	11°
Schmelzp. der Fettsäure	69,2°	62°	43,6°
Differenz	9,2°	17°	32,6°

KRAFFT (*B.* 28, 2566 [1895]) bezeichnet diese Erscheinung als „Krystallisationsgesetz der Seifen“ (vgl. auch F. GOLDSCHMIDT, Seifenfabrikant 1902, 1247). ZSIGMONDY (Kolloidchemie, 2. Aufl., 312) führt die Erscheinung darauf zurück, daß durch Hydrolyse vorhandene freie Fettsäuretröpfchen nach Erstarrung als Krystallisationszentren für Seife fungieren oder die im flüssigen Zustande vorhandene krystallisationshemmende Wirkung verlieren. Konzentrierte Seifenlösungen erstarren bei Abkühlung zu Gallerten, u. zw. bei einer dem Schmelzpunkt der betreffenden Fettsäure ziemlich genau entsprechenden Temperatur (KRAFFT, *B.* 32, 1596 [1899]). Die bei dieser Gallertbildung ausgeschiedene Masse ist wesentlich normales fettsaures Salz, da die auspreßbare „intermicellare“ Flüssigkeit keine wesentliche Erhöhung der Alkalität aufweist. Die „intermicellare“ Flüssigkeit einer Palmitatgallerte enthält nach ZSIGMONDY und BACHMANN (*Z. Ch. Ind. Koll.* 11, 156 [1912]) nur 0,06% Trockenrückstand. Diese Autoren (l. c.) haben auch die ultramikroskopische Struktur von Seifengallerten untersucht und haben mikrokristalline Beschaffenheit der Gele festgestellt.

In Alkohol sind die Seifen zu echten Lösungen löslich, deren schwaches Leitvermögen eine beschränkte elektrolytische Dissoziation anzeigt (vgl. M. E. LAING, *Soc.* 113, 435 [1918]). Die einzelnen fettsauren Salze haben definierte Löslichkeiten: z. B. lösen 100 Tl. Alkohol bei 10° 0,432 Tl. Kaliumstearat und 0,2004 Tl. Natriumstearat. Die Alkohollöslichkeit von Seifen natürlicher Fette hängt von dem Mischungsverhältnis hochmolekularer fester und flüssiger, bzw. niedrigmolekularer Fettsäuren in diesen Fetten ab. Beispielsweise sind die Kaliseifen aus Ricinusöl, Cocosöl, Palmkernöl, Cottonöl u. s. w. in Alkohol sehr leicht löslich. Seifen aus Rindertalg oder Hammeltalg sind erheblich weniger löslich, während Seifen aus technischem Stearin nur minimal löslich sind. Konz. alkoholische Lösungen von Seifen fester Fettsäuren, welche in heißem Alkohol hergestellt werden können, erstarren bei der Abkühlung zu gallertartigen Massen, eine Erscheinung, von welcher bei der Fabrikation des Hartspiritus (s. Bd. VI, 395) Gebrauch gemacht wird.

In Äther und Kohlenwasserstoffen lösen sich neutrale Alkaliseifen wenig, dagegen löst sich z. B. leinölsaures Kalium in wasserhaltigem Äther, welchem wenige

Tropfen absoluten Alkohols zugesetzt werden, glatt auf. Saure Seifen besitzen eine erhebliche Löslichkeit in Äther und Benzin. Hiervon wird bei der Herstellung der in der chemischen Wäscherei benutzten Benzinseife Gebrauch gemacht, welche ein saures Kaliumoleat darstellt, also auf 1 Äquivalent der Base 2 Äquivalente Ölsäure enthält. Für diesen Zweck wird auch saures Ammoniumoleat verwendet.

Die übrigen Metallseifen, z. B. Kalkseifen, Zinkseifen, Aluminiumseifen u. dgl., sind in Wasser unlöslich und bilden sich als Niederschläge bei Mischung einer wässrigen Seifenlösung mit einer Lösung der wasserlöslichen Salze des betreffenden Metalls; dagegen sind diese Seifen löslich in fetten Ölen und Mineralölen, diejenigen der ungesättigten Fettsäuren auch in Benzin, Äther u. s. w.

In der Analyse macht man von der Löslichkeit der Bleiseifen ungesättigter Fettsäuren in Äther Gebrauch, um die ungesättigten Fettsäuren von den gesättigten zu trennen. Technische Bedeutung hat die Löslichkeit der Metallseifen in der Firnisindustrie (Löslichkeit der als „Sikkative“, s. d., bezeichneten leinölsäuren Mangan- und Bleisalze in Leinöl), ferner bei der Bereitung der konsistenten Fette (Lösungen von Kalkseife in Mineralöl, s. Schmiermittel, Bd. X, 82) und verdickten Öle. Bemerkenswert ist die Emulgierbarkeit der öligen Metallseifenlösungen mit Wasser. Diese Emulsionen sind äußerst viscos. Das Wasser stellt in ihnen die disperse Phase dar. Zu technischen Störungen gibt die Anwesenheit von Kalkseife beim Sieden der Kernseife Anlaß, da kalkseifenhaltige Seifenleime der Aussalzung (s. u.) hartnäckigen Widerstand entgegensetzen. Über Ölemulsionen von Metallseifen vgl. auch S. S. BHATNAGAR, Z. d. Deutsch. Öl- und Fettindustr. **41**, 161 [1921].

Durch Zusatz von Alkalisalzen oder Alkalihydroxyden in hinreichender Konzentration werden die Seifen aus ihren wässrigen Lösungen ausgesalzen. Bei Zusatz von Natriumsalzen zu Kaliseifen findet hierbei eine teilweise gegenseitige Umsetzung statt, ebenso bei Zusatz von Natriumsalzen zu Ammoniakseifen. Es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, und die ausgesalzene Seife enthält je nach den angewendeten Konzentrationen mehr oder weniger große Mengen von Natronseife. Durch häufigere Wiederauflösung der ausgesalzenen Seifen und Wiederholung der Aussalzung kann man auf diese Weise Kali- und Ammoniakseifen mehr oder weniger vollständig in Natronseife umsetzen.

Die ausgesalzene, als „Seifenkern“ bezeichnete Seife stellt ein Hydrat, bzw. eine Sorptionsverbindung von Seife und Wasser dar, welche mechanisch eingeschlossene Mutterlauge enthält. Letztere läßt sich durch Druck aus dem Kern abpressen. Der Wassergehalt der Sorptionsverbindung ändert sich im umgekehrten Sinne, wie die Konzentration des aussalzenden Elektrolyten. Bei der Aussalzung mit Ätznatron tritt negative Sorption des letzteren ein (MC BAIN und TAYLOR, *Soc.* **115**, 1300 [1919]).

Neutralisiert man Fettsäure mit einem äquimolaren Gemenge von Ätznatron und Ätzkali, so verteilt sich die Fettsäure ziemlich gleichmäßig zwischen beiden Alkalien. Natronseifen werden durch Behandlung mit Ätzkali und Kaliseifen durch Behandlung mit Ätznatron etwa zur Hälfte in die Seife des andern Alkalis umgesetzt, dagegen verläuft bei Umsetzung einer Alkaliseife mit der äquivalenten Menge des andern Alkalicarbonats der Umsatz stets zugunsten der Kaliseife. Hieraus erklärt es sich, daß ein Zusatz von Pottaschelösung zu Natronseife die harte Seife durch Bildung weicher Kaliseife geschmeidiger macht.

Die Konstitution wässriger Seifenlösungen wurde im Laufe der letzten 10 Jahre sehr eingehend von J. W. MC BAIN und seinen Mitarbeitern ertorscht (*Soc.* **101**, 2043 [1912]; **105**, 417 [1914]; **105**, 957 [1914]; **113**, 825 [1918]; **115**, 1279 [1919]; **115**, 1300 [1919]; **117**, 530 [1920]; **117**, 1506 [1920]; ferner *Am. Soc.* **42**, 426 [1920]; *Proc. R. Soc. A* **97**, 44 [1920]); vgl. auch den zusammenfassenden Bericht von MC BAIN in *Seifens.* **1919**, 137, 181, ferner das Referat von H. PICK, Seifenfabrikant **1915**,

255, 279, 301, 323, sowie F. AUERBACH, Z. d. Deutsch. Öl- und Fettindustr. **41**, 165 [1921]. Diese Forschungen führten zu folgendem Ergebnis:

Der in den Seifenlösungen vorhandene Elektrolyt, welcher das Leitvermögen der Seifenlösungen bedingt, enthält als Kation das Ion des Alkalimetalls, dagegen als Anion nicht bzw. nicht ausschließlich das gewöhnliche Fettsäureanion, sondern ein komplexes Gebilde, welches eine große Zahl elektrischer Ladungen führt und durch Zusammentritt einer großen Zahl von Fettsäureanionen wahrscheinlich unter gleichzeitiger Anlagerung einer erheblichen Anzahl von Molekülen neutraler Seife entsteht. In verdünnter Lösung kommen daneben gewöhnliche Fettsäureanionen vor, während schon in $\frac{1}{2}$ - $\frac{1}{2}$ -normaler Lösung die ganze Lösung nur noch kolloiden Elektrolyt enthält. Mit wachsender Konzentration geht auch die undissoziierte Seife in vollständig kolloide Form über. MC BAIN bezeichnet das komplexe Gebilde als Ionmicelle. Die Micelle ist stark solvatisiert; doch nimmt die Solvatation mit wachsender Konzentration ab, was das Leitvermögen derselben verbessert. Hieraus erklärt sich die anomale Form der Kurve der molaren Leitfähigkeit der Seifen, welche nicht, wie bei normalen Salzen, mit steigender Konzentration regelmäßig fällt, sondern bei einer gewissen Konzentration ein Maximum zeigt.

Die Hydrolyse der Seifenlösungen ist im Gegensatz zu den früher gemachten Annahmen sehr geringfügig. Die Konzentration des Hydroxylions, welche durch elektrometrische Messungen und durch Katalyse von Nitrosotriacetamin gemessen werden kann, liegt zwischen $n/3000$ und $n/300$, u. zw. ist die Hydrolyse am stärksten bei den Salzen hochmolekularer Fettsäuren, geringer bei den Seifen von niedrigem Molekulargewicht. Durch Titration ist die Hydrolyse nicht bestimmbar, da sich hierbei das Gleichgewicht verschiebt. Alkohol drängt die Hydrolyse zurück, so daß höhere Fettsäuren in einer 40% Alkohol enthaltenden Lösung glatt mit Phenolphthalein titriert werden können (KANITZ, B. **36**, 403 [1903]). Eine durch Ausschüttelung der hydrolytisch abgespaltenen Fettsäure mit Benzin nachweisbare Hydrolyse verschwindet nach HOLDE (Z. Elektrochem. **12**, 436 [1910]) erst bei 80% Alkoholgehalt. Über den Hydrolysegrad von Handelsseifen vgl. BEEDLE und BOLAM, Z. d. Deutsch. Öl- und Fettindustr. **41**, 180 [1921].

Die nachfolgende Tabelle enthält die in MC BAIN'S Laboratorium ermittelten molaren Leitfähigkeiten einiger fettsaurer Salze. Unter Konzentration ist der Gehalt der Lösung in Molen auf 1000 g Wasser angegeben. Die Temperatur betrug 90°.

Konzentration	1,0	0,5	0,1	0,01
Na-Stearat	88,3	76,1	76,0	125,9
K-Stearat	113,4	113,9	96,0	147,7
Na-Laurat	104,2	109,5	125,5	193,9
K-Laurat	143,2	146,0	159,7	233,0
Na-Acetate	129,7	—	195,0	228,2
K-Acetate	176,9	196,6	236,5	270,4

Wie MC BAIN und seine Mitarbeiter gefunden haben, ist es nicht möglich, nach der BECKMANN'Schen Siedepunktmethode einwandfreie Aufschlüsse über den Molekularzustand der Seifenlösungen zu erhalten. Durch Okklusion von Luft wird ein reguläres Sieden verhindert. Die aus Siedepunktversuchen gezogenen Schlüsse von KRAFFT und seinen Mitarbeitern (B. **28**, 2573; **32**, 1584) über den Kolloidzustand der Seifenlösungen sind daher nicht beweisend. Dagegen ist es MC BAIN und seinen Mitarbeitern gelungen, sowohl durch Gefrierpunktmessungen als auch nach der CUMMING'Schen Taupunktmethode (Soc. **95**, 1772 [1909]) den Gehalt von Seifenlösungen an kristalloider Substanz zu ermitteln. Durch Kombination der Ergebnisse dieser Messungen und der Leitfähigkeitsmessungen war es möglich, den Gehalt verschiedener Seifenlösungen in bezug auf kristalloide und kolloide Bestandteile ziemlich genau abzugrenzen. Es ergab sich z. B. für eine $\frac{1}{2}$ -Kaliumoleatlösung, daß die einzelnen Bestandteile in folgenden Konzentrationen (Molen auf 1000 g Wasser) vorhanden waren: Neutrales Kolloid 0,35—0,36, Micelle 0,14, Kaliumion 0,14. In einer $\frac{1}{2}$ -Kaliumlauratlösung dagegen ist das neutrale Kolloid in einer Konzentration von 0,30—0,32 vorhanden. Das Kaliumion ist 0,18 normal. Da außerdem 0,02 normale kristalloide Substanz vorhanden ist, liegt entweder undissoziierte Seife oder gewöhnliches Fettsäureanion in einer Konzentration von 0,02 normal vor, während die Konzentrationsgrenzen für die Micelle 0,16—0,18 normal betragen.

Der kolloide Charakter der Seifen äußert sich auch in ihrem Vermögen, als Schutzkolloide zu wirken. So beträgt die Goldzahl des Natriumoleats nach ZSIGMONDY 0,5—2, ist also von gleicher Größenordnung wie die von Gummi arabicum. Natriumstearat besitzt ebenfalls eine mit der Temperatur zunehmende Schutzwirkung. Über Seife als Schutzkolloid vgl. auch TH. IREDALE, Z. d. Deutsch. Öl- und Fettindustr. **41**, 149 [1921].

In Lösungen, welche mehrere fettsaure Salze gemischt enthalten, übersteigt die Leitfähigkeit den berechneten Wert, was darauf zurückzuführen ist, daß Micellen gemischter Zusammensetzung entstehen.

Durch Zusatz von Elektrolyten tritt bereits vor Erreichung der Aussalzung eine tiefgreifende Änderung in der Konstitution der Seifenlösungen ein, welche ihren äußeren Ausdruck in einer Veränderung der Viskosität findet (vgl. FARROW, Soc. **101**, **102**, 374 [1912]; ferner GOLDSCHMIDT und WEISSMANN, Electrochem. **18**, 380 [1912] und Kolloidzeitschrift **12**, 18 [1913]; KURZMANN, Kolloid. Beih. **5**, Heft 11/12 [1914]). Die Viskosität wird durch Zusatz kleiner Elektrolytmengen zunächst erniedrigt, durchläuft ein Minimum und steigt dann bei weiterem Elektrolytzusatz stark an, bis schließlich eine ausgesprochene Gelatinierung eintritt. Neuerdings hat E. ROTHLIN (Bio. Z. **98**, 34 [1919]) gezeigt, daß die Seifen zu einer Klasse von hydrophilen Kolloiden gehören, deren Lösungen beim Durchfluß durch Kapillaren dem POISEUILLESchen Gesetz nicht gehorchen. Die gemessenen Strömungswiderstände beruhen nicht nur auf innerer Reibung, sondern auch auf Auftreten elastischer Kräfte, welche erst bei relativ hohen Flüssigkeitsdrücken vernachlässigt werden können.

Das bei Abkühlung einer klaren Seifenlösung entstehende transparente Gel unterscheidet sich von dieser nur hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften, ist aber hinsichtlich Leitvermögen, Brechungsvermögen und osmotischer Aktivität mit der Lösung identisch, besteht also aus gleichartigen

Teilchen, die in Lösung frei beweglich, im Gel wahrscheinlich zu einer Fadenstruktur angeordnet sind. Aus dem Gel scheidet sich durch eine Art Koagulation eine Faserstruktur besitzende, mikrokristalline Phase von definierter Löslichkeit aus. Hierbei wird das Gel opak, und es tritt ein Rückgang von Leitfähigkeit und osmotischer Aktivität ein. Die Vermeidung dieses Koagulations- bzw. Kristallisationsvorgangs ist Voraussetzung für die Herstellung sog. „Transparentseifen“ (s. weiter unten unter „Feinseifen“).

Die Aussalzung. Setzt man einer verdünnten Seifenlösung sukzessive steigende Elektrolytmengen zu, so findet bei einer bestimmten Elektrolytkonzentration, welche UBBELOHDE und RICHERT (Dissertation Karlsruhe 1911) als „Schwellenwert“ bezeichnen, eine Trennung in 2 Phasen statt, eine seifenfreie Unterlage und darüber eine Seifenlösung, welche elektrolytärmer als die Unterlage ist und mit dem „Seifenleim“ der Technik verglichen werden kann. Bei weiterer Steigerung des Elektrolytzusatzes nimmt das Volumen der Unterlage und ihr Elektrolytgehalt zu, während das Volumen der Leimschicht unter Steigerung ihres Seifen- und Elektrolytgehaltes abnimmt. Bei Erreichung einer bestimmten Konzentration scheidet sich aus dem Leim eine dritte flockige Phase ab, die sich über dem Leim ansammelt und dem Seifenkern der Technik entspricht. Der Kern besitzt einen hohen Seifengehalt und enthält erheblich weniger Wasser und Elektrolyte als der Leim. Steigert man den Elektrolytzusatz noch weiter, so verschwindet die Leimphase vollkommen, und als Endzustand ergibt sich das System Kern-Unterlage (Über die Wasserbindung im Kern vgl. S. 347).

In der Technik wird das Dreiphasensystem in den seltensten Fällen verwirklicht werden, weil man mit so konz. Lösungen arbeitet, daß die Leimphase das vorhandene Wasser völlig bindet und zunächst nur das System Leim-Kern auftritt. Bei weiterem Elektrolytzusatz geht dieses System dann in das System Unterlage-Kern über (vgl. F. BÄTZ, Das Aussalzen von Seife im natürlichen System, Dissertation Karlsruhe 1918 und M. THÖRL, Das Aussalzen von Seife im natürlichen und im Ausschleifungssystem, Dissertation Karlsruhe 1918).

Für die Technik ist von speziellem Interesse diejenige Elektrolytkonzentration, welche gerade ausreicht, um die Auflösung von Seife völlig zu verhindern, bzw. gelöste Seife aus ihrer Lösung völlig auszusalzen. Eine derartige Elektrolytlösung wird von MERKLEN als „Grenzlaug“ bezeichnet (vgl. MERKLEN, Die Kerseifen vom Standpunkt der physikalischen Chemie, Halle 1907). Die „Grenzlaug“ ist von der Art der in der Seife enthaltenen Fettsäuren abhängig (vgl. S. 351). Weiteres zur Theorie der Aussalzung bei M. H. FISCHER & M. O. HOOKER, Colloid Chemical Studies of Soaps III (The Chemical Engineer 27, 253 [1919]) und Z. d. Deutsch. Öl- und Fettindustr. 46, 521 [1920].

Die Waschwirkung der Seifen. Man pflegte früher die Waschwirkung der Seifen allgemein auf ihre hydrolytische Spaltung zurückzuführen und als eine gemilderte Alkalwirkung aufzufassen. Diese Auffassung ist zweifellos unzutreffend; denn es ist nicht recht ersichtlich, warum unter diesen Umständen der Ersatz der Seife durch andere hydrolytisch gespaltene Alkalisalze nicht ohne weiteres möglich sein sollte. Gerade in der Zeit des Seifenmangels während des Weltkriegs wurde praktisch einwandfrei erwiesen, daß die sog. fettlosen Seifenersatzmittel die Seife in keiner Weise zu ersetzen vermögen. Ebenso geht aus den inzwischen exakt gemessenen Hydrolysegraden der Seifen hervor, daß die in Frage kommenden Alkalikonzentrationen so minimal sind, daß von einer irgendwie erheblichen Alkalwirkung keine Rede sein kann. Insbesondere ist es ganz undenkbar, daß die von der Seife abgespaltenen Alkalimengen genügen sollten, um Fette, welche als fixierende Substanzen des Schmutzes besonders in Betracht kommen, zu verseifen. Man hat dann erkannt, daß die Seifenwirkung in engem Zusammenhang mit dem Kolloidzustand der Seifenlösungen steht. Wie alle Kolloide, setzt die Seife die Oberflächenspannung des Wassers sehr stark herab (vgl. hierzu BOTTAZZI und VICTOROW, Atti d. Reale Accad. dei Lincei [Rendiconti] 19, 659 [1910] sowie MAYER, SCHAEFFER und TERROINE, C. r. 146, 484 [1908]), wodurch eine erleichterte Benetzung des Substrats eintritt und Öle und Fette in Emulsion gebracht werden. HILLYER (Am. Soc. 1903, 51, ferner Seifens. 30, 788 [1903]) gründet eine quantitative Meßmethode für das Waschvermögen der Seifenlösungen auf die Herabsetzung der Oberflächenspannung gegen Öle, welche nach dem Prinzip des TRAUBESCHEN Stalagmometers aus der Tropfenzahl der Lösung abgeleitet wird (vgl. auch DONNAN, Z. phys. Ch. 31, 42 [1899] sowie DONNAN und POTTS, Kolloidzeitschrift 7, 208 [1910]). Abgesehen von der Wirkung der Seife auf fettartige Verunreinigungen, die durch diese Theorie erklärt wird, bleibt noch die Wirkung der Seife auf nicht fettartigen Schmutz, wie z. B. Ruß, Eisenoxyd u. dgl., zu erklären. Wie SPRING (Z. Ch. Ind. Koll. 4, 161 [1909]) nachgewiesen hat, beruht diese Wirkung auf der Bildung von Adsorptionsverbindungen zwischen Seife und wegzuwaschendem Stoff. Bei der Bildung dieser Adsorptionsverbindungen spielen elektrostatische Kräfte eine Rolle. Schließlich muß man auch annehmen, daß die Seife hydrotrope Wirkungen im Sinne NEUBERGS besitzt, wie solche z. B. NEUBERG an einer Harzseife (sylvinsaurem Natrium) direkt beobachtet hat (Bio. Z. 76, 108 [1916]). Der Waschprozeß beruht offenbar auf einem recht komplizierten Ineinandergreifen physikalisch-chemischer und chemischer Erscheinungen und läßt sich keineswegs in einfacher Weise erklären. Hingewiesen sei auch auf das eigenartige Verhalten der Desoxycholsäure, welche bekanntlich Komplexe mit Fettsäuren bildet (vgl. WIELAND und SORGE, Z. physiol. Ch. 97, 1 [1917]). Das spezifische Waschvermögen der Galle steht offenbar mit derartigen Erscheinungen im Zusammenhange. Die Micellentheorie von MC BAIN läßt sich wohl auch zur Erklärung dieser Erscheinungen heranziehen. Die Micelle, ein Gebilde, welches neben einer größeren Anzahl von Ionen auch neutrales Seifenkolloid und Solvatwasser enthält, vermag offenbar die Neutralteile des Komplexes gegen andere Stoffe auszutauschen oder sie durch solche Stoffe zu ergänzen. Auf diese Weise würden also die wegzuwaschenden Stoffe durch Eintritt in die komplexe Micelle in kolloide Lösung bzw. Suspension gebracht werden. Eine ähnliche Micellentheorie vertritt REYCHLER (Z. Ch. Ind. Koll. 12, 277; 13, 252 [1913]).

Zu erwähnen wären noch die Untersuchungen von J. GEPPERT (D. mediz. W. 44, 51 [1918]), welcher die wesentliche Voraussetzung der Waschwirkung darin sieht, daß das Substrat durch das Waschmittel leichter benetzt wird als durch das verunreinigende Öl oder Fett, welches dadurch vom

Substrat abgehoben wird. Die Seife wird von dem zu reinigenden Körper stärker adsorbiert als der Schmutz. Die Körperoberfläche wird durch die Seife adsorptiv gesättigt und der Schmutz verdrängt. Wie LIESEGANG (in TRUTWIN, Kosmet. Chemie, S. 381) wohl mit Recht hervorhebt, dürften sowohl die von GEPPERT wie die von SPRING in den Vordergrund gestellten Erscheinungen gleichzeitig wirksam sein. Eine zusammenfassende Übersicht der Theorien über die Seifenwirkung gibt MARGOSCHES (Seifenfabrikant 38, 1 [1918]).

Die Rohstoffe der Seifenfabrikation. Grundsätzlich ist die Mehrzahl der natürlichen pflanzlichen oder tierischen Fette zur Seifenherstellung benutzbar. In der Praxis wird die Auswahl durch die Beschaffungsmöglichkeit und durch die Preisfrage bestimmt. Neben den pflanzlichen und tierischen Fetten (Bd. V, 348) bzw. deren Fettsäuren (Bd. V, 434) spielt das Fichtenharz (Kolophonium) (Bd. VI, 402) eine erhebliche Rolle in der Seifenindustrie. Von verhältnismäßig untergeordneter Bedeutung ist die Verwendung der in der Erdölindustrie abfallenden Naphthensäuren¹. Die während der Kriegsjahre ständig sich verschärfende Knappheit an natürlichen Fetten und Ölen hat in verstärktem Maße zu Versuchen angeregt, durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen (Paraffin) auf künstlichem Wege Fettsäuren herzustellen. Diese synthetischen Fettsäuren dürften bereits in nächster Zukunft berufen sein, eine erhebliche Rolle in der Seifenindustrie zu spielen. Auf die Methoden der Fettsäuresynthese kann im Rahmen dieses Artikels nicht eingegangen werden (vgl. hierzu W. SCHRAUTH und P. FRISENHAHN, *Ch. Ztg.* 45, 177 [1921], ferner das kritische Sammelreferat Z. d. Deutsch. Öl- und Fettindustr. 41, 193 [1921]).

Über die chemischen Eigenschaften der einzelnen für die Technik bedeutsamen Fette und Öle ist bereits Bd. V, 348 berichtet worden. Hier soll daher nur über das seifensiederische Verhalten der einzelnen Öle und Fette einiges ausgeführt werden.

Zur Herstellung von harten Seifen, insbesondere Kernseifen, eignen sich speziell solche Öle und Fette, welche einen erheblichen Gehalt an gesättigten Fettsäuren aufweisen. Von Ölen mit einem erheblichen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren kommen für die Fabrikation harter Seifen wesentlich solche in Betracht, welche hauptsächlich Ölsäure, in geringeren Mengen auch Linolsäure enthalten; dagegen sind Öle mit hohem Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren, z. B. Linolensäure und Clupanodonsäure, für die Fabrikation harter Seifen ungeeignet. Abgesehen von ihrem ungünstigen Einfluß auf die Konsistenz der Seife, sind die Natriumsalze dieser Fettsäuren auch chemisch instabil und unterliegen der Einwirkung des Luftsauerstoffes unter Bildung dunkelgefärbter und übelriechender Produkte, welche die Verkäuflichkeit der Seife beeinträchtigen. Im allgemeinen wird von der Verwendung eines Öles zur Kernseifenfabrikation abgesehen, wenn seine Jodzahl 110 wesentlich übersteigt.

Die zur Seifenherstellung verwendeten Fette lassen sich unter dem Gesichtspunkte der Elektrolytempfindlichkeit ihrer Seifen in 2 große Klassen teilen: die sog. Kernfette und Leimfette. Die Seifen der ersten Klasse sind leicht aussalzbar. Ihre Grenzlauge, welche als Maß der Elektrolytempfindlichkeit betrachtet werden kann, ist von niedriger Konzentration. Die zweite Klasse, die sog. Leimfette, bildet Seifen, welche gegen Aussalzung sehr stabil sind, und deren Grenzlauge dementsprechend eine hohe Konzentration besitzt. Praktisch kommen aus dieser Klasse nur 2 Vertreter, das Palmkernöl und das Cocosöl, in Betracht.

In der nachfolgenden Tabelle ist die bei Siedetemperatur geltende Grenzlaugenkonzentration einiger wichtiger Fette und Öle für Ätznatronlösung und Kochsalzlösung zusammengestellt. Die Konzentrationsangaben sind in dem in der Seifenpraxis üblichen Maß, nämlich in dem *spez. Gew.* nach *Bé.*, gegeben.

¹ Über Seifen aus Naphthensäuren vgl. N. HVIID, *Petr.* 15, 45 [1920].

Grenzlaugen von Seifen verschiedener Fette.

Art des Öles (Fettes)	Natronlauge Grad Bé.	Kochsalzlösung Grad Bé.	Art des Öles (Fettes)	Natronlauge Grad Bé.	Kochsalzlösung Grad Bé.
Leinöl	9	6	Sulfuroilivenöl . .	11	6
Sojabohnenöl . .	8,5	6	Ricinusöl	—	gesättigt
Maisöl	7	5	Palmöl	7 $\frac{1}{2}$	5
Baumwollsaatöl .	8	5,5	Palmkernöl	19	10,5
Rüböl	5,5	3,5	Cocosöl	23	19
Erdnußöl	7,5	5,5	Schweinefett . . .	8	6
Olivenöl, frisch .	7	5,5	Talg	7	5

Für die Kernseifenfabrikation sind Fettsänsätze, welche überwiegend aus schwer aussalzbaren Fettsäuren bestehen, nicht beliebt. Man sieht aus diesem Grunde z. B. auch davon ab, Kernseifen aus reinem Cocosöl oder Palmkernöl herzustellen. Seifen aus diesen Fetten erfordern zur vollständigen Aussalzung so große Salz mengen, daß die gebildeten Kernseifen einerseits wasserarm, andererseits stark mit adsorbiertem Salz beladen sind. Eine derartige Seife ist spröde und neigt zum Reißen. Des weiteren besteht die Gefahr, daß bei nicht ganz vollständiger Aussalzung erhebliche Fettverluste durch die Löslichkeit der niedrigmolekularen fettsauren Salze in Salzwasser eintreten. Derartige Verluste treten auch bei der Verarbeitung von Naphthensäuren in erheblichem Umfange auf. Fettverluste bei der Kernseifenherstellung sind aber nicht nur durch die Anwesenheit niedrigmolekularer fettsaurer Salze möglich, sondern auch durch die Gegenwart oxydierter Fettsäuren und oxydierter Harzsäuren. Die Alkalisalze dieser Fettsäuren haben eine ganz erhebliche Löslichkeit in der Unterlauge und gehen daher bei der Seifenfabrikation größtenteils verloren (vgl. hierzu NIEGEMANN, *Seifens.* **44**, 591, 613 [1917]; STIEPEL, *ibid.* **44**, 616 [1917]; FAHRION, *ibid.* **44**, 667 [1917]). Aus diesem Grunde besitzen auch Abfallfette, welche während ihres Herstellungsprozesses ausgiebig mit der Luft in Berührung gestanden haben, einen geringeren Wert für den Seifenfabrikanten als frische Fette, selbst wenn man von der durch schlechtere Farbe und Geruch bedingten Wertminderung absieht. Schon die dunkle Farbe solcher Fette ist in der Regel ein Zeichen dafür, daß eine erhebliche Oxydation ihrer ungesättigten Fettsäuren Platz gegriffen hat. Über die Konstitution der sog. Oxyfettsäuren besteht noch keine Klarheit. Man kann sie aus der Unterlauge von Kernseifen durch Ansäuern in Gestalt einer braunen bis schwarzen, harzigen oder teerartigen Masse gewinnen.

Ihre analytische Bestimmung in den Fetten ist in sehr einfacher Weise dadurch möglich, daß sie in Petroläther unlöslich sind. Die SEIFEN-HERSTELLUNGS- UND VERTRIEBS-GESELLSCHAFT schreibt daher für die Bewertung dieser Fette die Methode STIEPEL vor, nach welcher die Fette mit alkoholischer Kalilauge verseift werden und nach Abtreiben des Alkohols aus der angesäuerten Seifenlösung die Fettsäuren mit Petroläther, welcher bis 60° überdestilliert, ausgeschüttelt werden. Hierbei bleiben die Oxyfettsäuren als ungelöste dunkle Masse zurück und können von der Petrolätherlösung durch Filtration getrennt werden. Bei Fehlen niedrig siedenden Petroläthers wird nach GOLDSCHMIDT und WEISS (Seifenfabrikant **37**, 579 [1917]) mit Äthyläther ausgeschüttelt und aus den Gesamtfettsäuren die normale Fettsäure mit Benzin herausgeholt. Die zurückbleibenden Oxyfettsäuren werden in Alkohol aufgenommen und bestimmt.

Ebenso wie die Alkalisalze der Oxyfettsäuren sind auch die Alkalisalze der oxydierten Harzsäuren in Unterlauge löslich und führen bei der Kernseifenfabrikation zu Verlusten. Die SEIFEN-HERSTELLUNGS- UND VERTRIEBS-GESELLSCHAFT schreibt für Harz die Untersuchung nach der Methode von GOLDSCHMIDT und WEISS (Seifenfabrikant **39**, 49 [1919]; *Z. angew. Ch.* **32**, 33, 96 [1919]) vor. Die mit einer gewogenen Menge Stearin gemischten Harzsäuren werden mit Natronlauge verseift und mit 10% Kochsalz ausgesalzen. In dem ausgesalzten Seifenkuchen wird dann der Gehalt an Fett- und Harzsäure bestimmt und nach Abzug des Stearins der seifensiederisch verwertbare Harzgehalt ermittelt.

Im einzelnen kommen für die Kernseifenfabrikation folgende Rohstoffe bevorzugt in Frage: Rindertalg und Hammeltalg, Knochenfett, Palmöl, Schmalz, Pferdefett (Abdeckerfett), Olein aus der Stearinfabrikation, Olivenöl, insbesondere die abfallenden Qualitäten (Sulfuröl, Lavatöl), Erdnußöl. Zusatzweise werden zu Kernseifen unter anderm folgende Öle benutzt: Baumwollsaatöl, Sojabohnenöl, Maisöl, Sesamöl,

Bucheckernöl. Als Leimfette werden in der Kernseifenfabrikation Palmkernöl und Cocosöl benutzt.

Infolge der Weltknappheit an Ölen und Fetten stehen der Seifenfabrikation Fette in besseren Qualitäten nicht in ausreichender Menge zur Verfügung. Die meisten Öle und Fette werden für Speisezwecke raffiniert und dienen als Rohstoffe der Margarinefabrikation. Die beim Raffinieren mit Natronlauge abfallenden Rückstände (Soapstock) sind dagegen von größter Bedeutung für die Seifenindustrie. Diese Rückstände bestehen aus Seife, welche gewöhnlich noch größere Mengen Neutralöl einschließt und überdies sämtliche Verunreinigungen des Öles absorbiert. Der Soapstock ist in den letzten Jahren mit Rücksicht auf die herrschende Knappheit an Alkalien vielfach direkt zu Seifen verwendet worden, indem man das darin enthaltene Neutralfett unmittelbar verseifte. In der Regel werden aber die Seifenrückstände in den Ölraffinerien mit Schwefelsäure zersetzt. Hierbei findet eine gewisse Reinigung statt, und es resultiert eine für die Seifenindustrie ausgezeichnet geeignete neutralöhlhaltige Fettsäure. Zu beachten ist, daß der Soapstock aus flüssigem Öl in der Regel Oxyfettsäuren enthält. Die oben erwähnte STIEPELSche Methode wurde ursprünglich zur Bewertung von Baumwollsaatöl-Soapstock ausgearbeitet.

Eine besondere Klasse von Seifenrohstoffen stellen die gehärteten Öle dar. Durch die Fetthärtung (Bd. V, 34) ist es insbesondere in Zeiten der Fettknappheit möglich gewesen, der Seifenindustrie aus verhältnismäßig minderwertigen Rohstoffen ein geeignetes Material zur Verfügung zu stellen. In erster Linie fand gehärteter Tran in der Seifenindustrie Eingang. Die GERMANIA-ÖLWERKE, Emmerich, brachten seit 1911 unter dem Namen Talgol ein gehärtetes Walöl in den Handel. Zu Zeiten billiger Leinölpreise brachte diese Fabrik unter dem Namen Linolith gehärtetes Leinöl in den Verkehr. Diese Fette enthalten in großen Mengen Stearinsäure und gesättigte Fettsäuren von noch höherem Molekulargewicht. Für sich verarbeitet, geben sie eine bei normaler Temperatur fast gar nicht schäumende, harte und spröde Seife. Dagegen eignen sie sich vorzüglich zur Verarbeitung im Verschnitt mit flüssigen Ölen. Insbesondere wirken kleine Zusätze von Ricinusöl günstig. Ebenso wird das Schaumvermögen dieser Seifen durch einen gewissen Kaligehalt verbessert.

Für die Schmierseifenfabrikation sind im Gegensatz zu den Rohstoffen der Kernseifenfabrikation insbesondere solche Öle geeignet, welche eine möglichst hohe Jodzahl aufweisen. Das klassische Rohmaterial der Schmierseifenindustrie ist das Leinöl. Daneben sind von Bedeutung Sojabohnenöl, Maisöl, Sonnenblumenöl, Mohnöl, Baumwollsaatöl. Auch die Trane eignen sich zur Herstellung von Schmierseifen, soweit sich der Verbraucher nicht am üblen Geruch der Seife stößt.

Ein besonderes Verhalten zeigen das Ricinusöl und das Rüböl. Während das erstere infolge der chemischen Besonderheit der Ricinusölsäure eine überaus schwierig aussalzbare Seife bildet, ist andererseits das Rüböl durch die große Elektrolytempfindlichkeit der erucasuren Salze zur Seifenherstellung wenig geeignet. Beide Öle werden daher nur mit anderen Ölen vermengt verwendet. Eine besondere Rolle spielt das Ricinusöl bei der Herstellung transparenter Toiletteseifen.

Für die Toiletteseifenindustrie kommen allgemein die Rohstoffe der Kernseifenindustrie in Frage; doch können für diese Zwecke nur verhältnismäßig reine Fette mit angenehmem Eigengeruch Verwendung finden. Am meisten benutzt werden Rindstalg, Schweineschmalz, Palmöl, Cocosöl. In den letzten Jahren sind mit Erfolg gehärtete Fette als Zusatz verwendet worden. Hammeltalg ist wenig beliebt, da er bei nicht sehr sorgsamer Verarbeitung der Seife einen das Parfüm beeinträchtigenden Eigengeruch verleiht.

Anorganische Rohstoffe.

A. Alkalien. 1. Calcinierte Soda. Verwendung findet in der deutschen Seifenindustrie durchgängig Ammoniaksoda. Die Hauptmengen dienen zur Herstellung von Seifenpulver (s. d.); kleinere Mengen werden zur Verseifung der Fettsäuren benutzt („Carbonatverseifung“). Für die zur Seifenpulvererzeugung dienende Soda ist Eisenfreiheit zu fordern.

2. Ätznatron. In der Regel wird festes Ätznatron in Blechtrommeln (125—128°) verwendet. Die in der Nähe der Standorte der elektrochemischen Großindustrie gelegenen Seifenfabriken pflegen elektrolytische Natronlauge in Kesselwagen zu beziehen. Für spezielle Sorten von Feinseifen (Transparentseifen) wird bisweilen das besonders reine Ätznatron in Schuppen verwendet. Der Seifensieder pflegt Ätznatron als „Kautische Soda“ zu bezeichnen.

3. Ätzkali wird fast ausschließlich in Form 50% iger elektrolytischer Lauge verwandt und dient der Herstellung von Schmierseifen. Kleinere Mengen werden zur Rasierseifenherstellung gebraucht, ebenso ist ein Zusatz von Kalilauge beim Sieden von Feinseifen aus harten Fetten beliebt, da er das Schaumvermögen der Seife verbessert.

4. Pottasche findet in der Schmierseifenfabrikation zur sog. „Reduktion der Kaustizität“ der Siedelauge, auch „Versetzung“ der Siedelauge genannt (s. S. 366), Anwendung. Für sog. Naturkornseifen kann nur hochprozentige 96—98% ige elektrolytische Pottasche (Bd. VI, 615) verwendet werden; für andere Schmierseifen genügt auch die geringere Melassepottasche. Letztere findet auch als Füllmittel für Leimseifen ausgiebige Anwendung.

B. Sonstige Rohstoffe. 1. Kochsalz wird bei der Kernseifenerzeugung in größtem Umfange zur Aussalzung verbraucht; geringere Mengen dienen zur Füllung von Leimseifen (Cocosseifen). Das Salz soll frei von größeren Mengen von Magnesium- und Calciumsalzen sein. Zur Ermöglichung der abgabefreien Verwendung wird das Salz denaturiert, u. zw. in der Regel mit 1% Kernseifenpulver. Weiteres über Salzdenaturierung s. Seifenfabrikant 1913, 415.

Das beim Eindampfen von Unterlauge zwecks Glyceringewinnung zurückgewonnene Salz (Recovered Salt) findet in der Seifenindustrie wieder Verwendung. Findet die Neutralisation der Unterlauge mit Schwefelsäure statt, so ist das Salz sulfathaltig und für Aussalzungszwecke weniger geeignet. Aus diesem Grunde neutralisiert man, wenn das Salz wieder in den Betrieb zurückkehrt, in der Regel mit Salzsäure (Näheres s. Bd. VI, 277).

2. Natriumsulfat fand während der Zeit größten Sodamangels zur Streckung von Seifenpulver in Mengen von 5—10%, anfangs noch mehr, Verwendung. Die benutzte calcinierte Ware ist fast stets eisenhaltig und muß durch Behandlung der Lösung mit Alkalien enteiset werden. Um das Eisen in die leichter abscheidbare Ferriform zu bringen, kann mit Luft geblasen werden oder ein Zusatz von Oxydationsmitteln, z. B. Chlorkalk, erfolgen. Natriumsulfat hat sich als Streckungsmittel gar nicht bewährt, da es schon bei mäßig warmer Außentemperatur in seinem Krystallwasser schmilzt. Der Schmelzpunkt wird durch die im Seifenpulver vorhandenen anderen Salze noch heruntergedrückt, so daß das sulfathaltige Seifenpulver im Sommer regelmäßig näßt und unverkäuflich wird.

3. Kaliumchlorid wird als Füllstoff in der Schmierseifenindustrie verwendet. Gefordert wird Abwesenheit größerer Mengen von Magnesiumsalzen, welche eine Trübung der Seife bewirken würden.

4. Wasserglas findet in großem Umfange als Seifenfüllstoff und als Seifenpulverzusatz Anwendung. Da die Auflösung von Stückwasserglas unter Dampfdruck das Vorhandensein besonderer Apparatur voraussetzt, beziehen die Seifenfabriken die käufliche sirupöse Lösung von 36–38° Bé. mit einem Gehalt von etwa 26% SiO_2 und 6,5% Na_2O . Das Kieselsäure-Alkaliverhältnis der käuflichen Lösung entspricht etwa dem Tetrasilicat. Das Wasserglas wird vor der Zugabe zur Seife „abgerichtet“, d. h. mit 5–7½% Natronlauge 38° Bé. gemischt. Ohne eine solche Alkalisierung wirkt das Wasserglas auf die zu füllende Kernseife stark verdickend und läßt sich nicht homogen verteilen. Große Alkalichloridkonzentrationen wirken auf Wasserglas aussalzend.

5. Unlösliche Füllstoffe. Zur Beschwerung bzw. Füllung von Seifen spielten unlösliche mineralische Stoffe vor dem Kriege eine untergeordnete Rolle. Während des Krieges sind sie zu großer Bedeutung gelangt. Hauptsächlich verwandte man Kaolin, welcher sowohl zur Streckung von Kernseifen durch Inkorporierung in der Form (österreichische K.-V.-Seife), als auch zur Streckung piliierter Seifen (deutsche K.-A.-Seife) Verwendung findet. Verwendbar sind nur feingeschlammte, von grobkristallinen Teilen freie Kaoline. Besonders bewährt hat sich elektroosmotisch gereinigter Kaolin (Osmoton), ferner böhmischer Kaolin (von Zettlitz bei Karlsbad). Für schwächer gefüllte pilierte Seifen wird häufig Talkum, ein wasserhaltiges Magnesiumsilicat, benutzt.

Apparatur und maschinelle Hilfsmittel der Seifenfabrikation.

a) Lagerung und Vorbereitung der Rohstoffe. Zur Lagerung der Öle und Fette werden in der Regel schmiedeeiserne Reservoirs benutzt, die zum Anwärmen bzw. Aufschmelzen der Fette mit Dampfschlange versehen sind. Fettsäuren werden am besten in Aluminium- oder verbleiten Eisengefäßen gelagert, da sie sich in eisernen Reservoirs leicht infolge Eisenaufnahme dunkel färben. Am Boden der Reservoirs ist ein Hahn mit weiter Bohrung zum Ablassen von Wasser, welches sich aus den Fetten absetzt (Kondenswasser vom Ausblasen der Fässer), angebracht. Etwas höher befindet sich der eigentliche Ölablaß. Diese Reservoirs werden am besten oberhalb der Seifensiedekessel aufgestellt, so daß das Öl direkt den Kesseln zufließen kann. Ein mit einer Skala verbundener Schwimmer zeigt den Flüssigkeitsstand an und gestattet das Abmessen des Öles. Die in der Fabrik eintreffenden Öle und Fette werden in der Regel zunächst in ein zu ebener Erde befindliches, im Boden versenktes Reservoir mit Dampf „ausgeblasen“ und dann in die oben beschriebenen hochstehenden Behälter hinaufgepumpt.

Laugen werden in viereckigen schmiedeeisernen Behältern, vielfach als „Äscher“ nach der früher üblichen Laugenbereitung aus Holzasche bezeichnet, aufbewahrt. Man stellt die Lauge in diesen Behältern selbst her, indem man die Ätznatrontrommeln mit geöffneten Böden an Ketten in das Wasser hängt, wobei sich unter Selbsterhitzung die Auflösung vollzieht. Da konz. Natronlauge in der Kälte sich unter Abscheidung des Hydrats $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ verfestigt, sind die Reservoirs, falls die Räume nicht dauernd beheizt sind, mit Dampfschlange zu versehen. Die Laugenäscher werden ebenfalls oberhalb der Siedekessel aufgestellt.

Soweit eine Lagerung der Rohstoffe in Fässern erfolgt, sind die Fässer mit dem Spund nach oben zu lagern, u. zw. auf hartem, gut gefugtem Fußboden, um Leckageverlust und Versickerung zu verhüten. Bei Lagerung im Freien ist Schutz vor Sonnenbestrahlung erforderlich.

Vorreinigung der Fette. Hierzu sind verbleite Reservoirs, am besten von halbzylindrischer Form mit konischem Unterteil, mit offener und geschlossener Dampfschlange erforderlich; die meisten unreinen Abfallfette, besonders aschenhaltige Fette, werden mit Schwefelsäure vorgereinigt. Die Vorreinigung der Fette befindet sich meist zu ebener Erde. Die Fette werden nach der Behandlung mit Chemikalien in einem zweiten Reservoir mit Wasser gewaschen, von wo sie in die Hochreservoirs gepumpt werden.

b) Die Siedekessel. Die Herstellung der Seifen erfolgt in offenen schmiedeeisernen Kesseln. Verseifung der Neutralfette mit Ätzalkalilauge unter Druck im Autoklaven hat sich nicht eingeführt, da die hiermit verbundene Zeitersparnis durch die größere Komplikation der Apparatur und des Betriebs aufgehoben wird. Die Kessel sollen einen die Sudgröße um 50 % übersteigenden Fassungsraum besitzen. Bei Anwendung der Carbonatverseifung soll der Kessel das 4–5fache Volumen des Fettansatzes haben, da die Masse beim Freiwerden des Kohlendioxids stark steigt. Die Kessel bestehen aus schmiedeeisernen Blechen. Im Kleinbetrieb, wo direkte

Beheizung des Kessels mit Unterfeuer stattfindet, ist für den Boden Feuerblechqualität vorgeschrieben. Im Kleinbetrieb sind Kessel von Kegeltumpfform mit eingeseiztem, gewölbtem Boden üblich. Bei einem Inhalt J (in l) gelten für D (oberer Durchmesser), d (unterer Durchmesser) und H (Höhe) folgende Beziehungen:

$$D(\text{in cm}) = 12,2 \times \sqrt[3]{J}; d = \frac{2}{3} D; H = D.$$

In mittleren Betrieben sind Kessel mit zylindrischem Ober- und konischem Unterteil üblich. Sie sind in der Regel sowohl mit Dampfeinrichtung wie direkter Feuerung versehen (Abb. 152).

In Großbetrieben mit reinem Dampfbetrieb findet man zylindrische oder rechteckige Kessel, letztere häufig als Siedepfannen (Abb. 153) bezeichnet. Die Siedepfannen gestatten eine sehr gute Raumaussnutzung und haben sich im Großbetrieb immer mehr eingebürgert. Die für Dampfbetrieb eingerichteten Kessel besitzen in der Regel

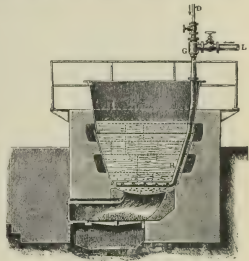


Abb. 152. Seifenkessel mit direkter Feuerung und Rührgebläse von GEBR. KÖRTING, Hannover.



Abb. 153. Siedepfanne für Seifen von C. E. ROST & Co., Dresden.

eine offene Dampfschlange und eine geschlossene Schlange. Letztere ist allerdings nur bei Herstellung von Leimseifen und Eschweiger Seifen zur ev. Eindampfung der Masse nötig. Daneben besitzen die Kessel meist ein Luftstrahlgebläse (s. Abb. 152) zum Austreiben des Kohlendioxids bei der Carbonatverseifung. Kleine Kessel (für

gewisse Feinseifen z. B.) werden als Doppelkessel konstruiert. Die Beheizung erfolgt hier durch einen Dampfmantel von außen.

Am Boden sind die Kessel mit einem Abfluß für die Unterlage versehen. Die Seife wird durch einen etwas höher angebrachten Stutzen entleert, der in der Regel mit einem Schwenkrohr verbunden ist, welches das Ablassen der Seife aus beliebigem Niveau gestattet. Die Seife läuft aus dem Kessel in eine Rotationspumpe, welche sie durch Rohrleitungen in die Kühlkästen (Formen) oder die Kühlmaschine drückt.

c) Mischvorrichtungen. Für die Herstellung von Kernseifen sind bei Vorhandensein von offenem Dampf besondere Mischvorrichtungen im allgemeinen entbehrlich. Dagegen sind bei der Herstellung von Schmierseifen und Leimseifen solche Vorrichtungen in Gebrauch, um die Seifenmasse mit Lösungen, mechanischer Füllung etc. zu vermischen. Ein Einleiten von offenem Dampf wäre für diesen Zweck unzulässig, da hierdurch die Masse

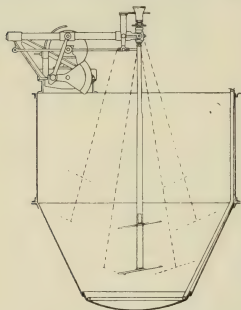


Abb. 154. Seifensiedekessel für Dampfsiederei mit Krückwerk.

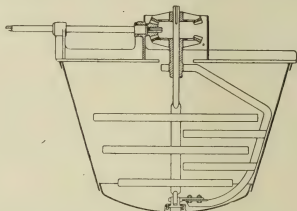


Abb. 155. Seifenkessel mit Rührwerk.

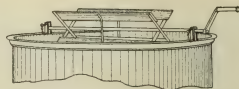


Abb. 156. Wehrwerk von C. E. ROST & Co., Dresden.

schaumig werden und durch Kondenswasser in unerwünschter Weise verdünnt werden würde. Die Krückwerke (Abb. 154) bewirken eine Mischung in vertikalem Sinne, sie sind besonders praktisch bei Mischung des Seifenleims mit spezifisch schwereren Stoffen. Die Rührwerke (Abb. 155) arbeiten in horizontaler Richtung; sie sind bei Mischungen von Komponenten annähernd gleicher spezifischer Schwere gebräuchlich. Kleine Planetenrührwerke sind insbesondere zur Herstellung kaltgerührter Seifen üblich.

Die sog. Wehrrichtungen dienen dazu, durch Zerteilung der Oberfläche der siedenden Seife das Übersteigen der Masse zu verhindern, welches leicht durch die hochtreibende Wirkung des in der Masse entwickelten Dampfes oder des Kohlendioxyds auf die infolge ihrer Oberflächenspannung und Viscosität ihren Zusammenhang bewahrende Oberfläche eintritt. Sie bestehen aus einfachen, um eine Welle gruppierten Schaufeln, welche durch Drehen mit der Hand oder maschinell in Bewegung gesetzt werden (Abb. 156).

d) Pumpen. Zur Entleerung der Seife aus dem Kessel sind Saugpumpen nur in besonderen Fällen anwendbar, z. B. bei gefüllten Schmierseifen, welche bei niedriger Temperatur aus dem Kessel gepumpt werden. Hierzu kann man sich in den Kessel

einstellbarer Kolbenpumpen bedienen. Im allgemeinen müssen die Seifen ihres hohen Erstarrungspunktes wegen bei ziemlich hoher Temperatur aus dem Kessel gebracht werden. Man läßt sie daher unter eigenem Gewicht einer Rotationspumpe zufließen, welche sie durch Druck nach dem Kühlraum u. s. w. befördert. Im Kleinbetrieb ist auch heute noch die primitive Methode des Ausschöpfens von Hand mittels eines an einem langen Stiel befestigten Blechtopfes üblich.

e) Kühlvorrichtungen. Die einfachste, noch vielfach gebräuchliche Kühlmethode besteht darin, die Seife in zerlegbaren Kästen (Formen), in der Regel von hoher und schmäler Form, erstarren zu lassen (Abb. 157). Boden und Wandungen derselben bestehen aus schmiedeeisernen Blechen; ersterer besitzt oft einen Ablaß mit Hahn zum Abfließenlassen von Unterlauge, die sich während des Erstarrens der Seife noch absetzen sollte. Die Wände werden in Nuten des Bodens eingesetzt und greifen in gleicher Weise ineinander ein. Durch Schraubzwingen wird eine vollkommen feste Verbindung hergestellt. Die Erstarrung in solchen Kästen erfordert mehrere Tage, im Sommer oft eine recht erhebliche Zeit, weshalb man in modernen Betrieben vielfach zur künstlichen Kühlung (s. u) übergegangen ist.

Fabriken, welche über eine große freie Bodenfläche verfügen, führen die Erstarrung in flachen, auf Steinplattenfußboden aufgesetzten Rahmen aus Holz oder Bandeisen ohne Böden durch, welche gegen die Unterlage durch Verstreichen mit Seife abgedichtet sind. Dieses Verfahren ist für Industrie-seifen üblich, bei denen es auf gleichmäßige und glatte Oberfläche nicht ankommt. Ebenso wird die sog. Oberschal-seife in diese Rahmen gegossen. Es ist dies eine Kernseife, deren Oberfläche beim Erkalten „gemandelt“, d. h. durch Bearbeiten mit einem Stäbchen in unebene und gefurchte Beschaffenheit gebracht wird. Dieses Verfahren bezweckt, die Seife den Oberschalstücken, d. h. den vom Kopf des Formblocks geschnittenen Stücken, ähnlich zu machen, welche zur Zeit, als noch allgemein die Kühlung in Kästen ausgeführt wurde, vom Publikum wegen ihrer besonderen Trockenheit und Reinheit bevorzugt wurden.

Kühlmaschinen. Durch künstliche Kühlung der heißen flüssigen Seife kann man entweder unmittelbar zur Zerteilung in Gebrauchsstücke geeignete Seifenstangen (Riegel) oder Platten erzeugen, die dann durch Schneidemaschinen in Riegel geteilt werden.

a) Riegelkühlmaschinen. Praktische Anwendung im großen hat nur die Maschine von SCHNETZER gefunden, welche im Betrieb der GEORG SCHICHT A. G., Aussig, benutzt wird. Die Maschine arbeitet nach dem Prinzip der Kerzengießmaschine (Abb. 158).

Die Seifenformen *L* von rechteckigem Querschnitt befinden sich in einem von Kühlwasser durchflossenen Kasten *K*. In ihnen laufen hölzerne, auf einer Platte *P* aufmontierte Stäbe *f*, die durch Druckwasser od. dgl. gleichzeitig gehoben oder gesenkt werden können. Aus einem fahrbaren Füllreservoir *F*, dessen Bodenöffnungen nach Öffnung eines Schieberverschlusses *S* mit den Seifenformen korrespondieren, wird durch Senken der Stempel *J* die heiße Seife in die Formen *L* hineingesogen, um sie nach beendeter Kühlung und Entfernung des Füllwagens durch Heben der Stempel oben auszustoßen.

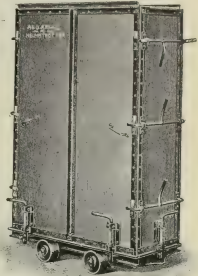


Abb. 157. Seifenform (Kühlvorrichtung) mit Momentverschluß von A. KRULL, Helmstedt.

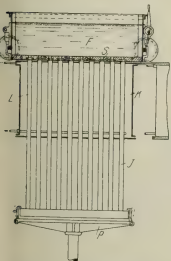


Abb. 158. Riegelkühlmaschine von SCHNETZER.

Maschine arbeitet nach dem Prinzip der Kerzengießmaschine (Abb. 158).

Die Seifenformen *L* von rechteckigem Querschnitt befinden sich in einem von Kühlwasser durchflossenen Kasten *K*. In ihnen laufen hölzerne, auf einer Platte *P* aufmontierte Stäbe *f*, die durch Druckwasser od. dgl. gleichzeitig gehoben oder gesenkt werden können. Aus einem fahrbaren Füllreservoir *F*, dessen Bodenöffnungen nach Öffnung eines Schieberverschlusses *S* mit den Seifenformen korrespondieren, wird durch Senken der Stempel *J* die heiße Seife in die Formen *L* hineingesogen, um sie nach beendeter Kühlung und Entfernung des Füllwagens durch Heben der Stempel oben auszustoßen.

Das Verfahren eignet sich nur für große Produktion einheitlich dimensionierter Stücke, da für jedes Format ein besonderer Formensatz nötig ist. Auch müssen die fertigen Stücke gepreßt werden, da ungepreßte Stücke einen schlechten Zusammenhang haben und im Querschnitt die nacheinander erstarrten Schichten in konzentrisch angeordneten Ellipsen erkennbar sind. Die Oberflächen derartiger Stücke zeigen konkave Einbauchungen.

β) Plattenkühlmaschinen. Die meisten derartigen Maschinen sind grundsätzlich gleichartig nach dem Filterpressensystem (s. Bd. V, 537) gebaut. Von Wasser durchflossene Kühlkammern wechseln mit Rahmen ab, welche die zu kühlende Seife aufnehmen. Das ganze wird durch Spindeldruck zusammengehalten. Die flüssige Seife fließt den Rahmen unter Druck von einem Druckkessel, dem sog. Zubringer, zu, in dem mittels eines Rührwerkes Füllungen, Parfüm u. s. w. der Seife einverleibt werden

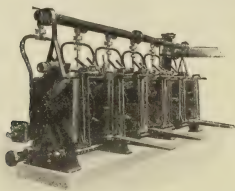


Abb. 159. KLUMPPsche Kühlpresse mit Spindeldruck von WEGELIN & HÜBNER, Halle a. S.

können. Nach beendeter Kühlung wird die Presse geöffnet, und die Platten werden herausgezogen oder herausgekippt. Die Kühlpressen der einzelnen Maschinenfabriken unterscheiden sich durch konstruktive Details, Besonderheiten der Wasserzirkulation in der Kühlkammer u. s. w. Die Blechbelegungen der Kühlkammern bestehen in der Regel aus nickelplattierten Blechen und müssen ziemlich stark sein, um gewölbte Begrenzungsflächen der Seifenplatten zu vermeiden. Bei den älteren Pressen, bei denen die Seife dem Kühlrahmen ohne Druck zugeführt wurde, trat bei stärkerem Kühlwasserdruck eine Ausbauchung der Kühl-

kammern ein, wodurch die Seifenplatten konkav wurden.

Wesentlich für alle Kühlmaschinen, auch die unter α beschriebene, ist der Nachfluß von Seife unter einem gewissen Überdruck zum Ausgleich der bei der Erstarrung eintretenden Schwindung der gekühlten Seife. Findet ein solcher Nachfluß nicht statt, so resultieren hohle und unvollkommene Stücke bzw. Platten.

Während bei den eben beschriebenen Rahmenkühlpressen für jede Plattenstärke ein besonderer Rahmensatz nötig ist, besitzt die von WEGELIN & HÜBNER, Halle a. S., fabrizierte Kühlpresse nach KLUMPP (Abb. 159) verstellbare Preßkammern, so daß die Maschine Platten verschiedener Dicke herstellen kann. Das neue, mehrkammerige Modell besitzt vertikale Preßkammern und arbeitet mit Spindeldruck, das ältere, in Kleinbetrieben gut bewährte Modell arbeitet mit hydraulischem Druck und besitzt die Form einer Kopierpresse. Die horizontale Preßkammer wird mit Wasser gekühlt.

Die besonderen Einrichtungen zur Herstellung dünner Seifenspäne aus flüssiger Seife für pilierte Feinseifen werden bei Besprechung dieser Seifen beschrieben.

f) Formgebung. Die in Formen erstarrten Blöcke bzw. die in den Kühlmaschinen erhaltenen Platten werden durch Schneidevorrichtungen in zum Gebrauch geeignete Riegel oder Stücke geteilt und diese in der Regel gepreßt. Diese Pressung verbessert unter Umständen die Homogenität des Stückes (s. o.), ermöglicht aber vor allem eine elegantere Formgebung und eine Kennzeichnung der Stücke mit Firmenzeichen, Preis u. s. w.

Fällapparate. Zum Zerteilen der durch Erstarrung in Formen erhaltenen großen Blöcke bedient man sich des sog. Fällapparates (Abb. 160). Dieser ist ein durch Stifte am Formblock fixierter Holzwinkel, welcher ein Windewerk trägt. Auf

dieses Windewerk wird mittels Handkurbel ein um den ganzen Formblock gelegter Draht aufgewickelt, welcher hierbei den Block in sog. Fällstücke zerlegt. Diese Fällstücke werden durch einen Vorschubmechanismus so weit vorgeschoben, bis die Abtrennung eines Blockes von praktikabler Länge mit Hilfe des Drahtes möglich ist. Die abgetrennten Blöcke werden mit Hilfe fahrbarer Transportbühnen, deren Höhe durch ein eine Spindel bewegendes Kegelradgetriebe reguliert wird, den Schneidemaschinen zuge-

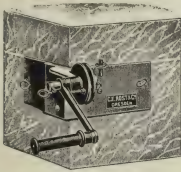


Abb. 160.
Seifenblock-Schneidevorrichtung
von C. E. ROST & CO.,
Dresden.

führt, welche sie in Platten und Riegel legen.

In England und Amerika ist vielfach auch der sog. Slabber in Anwendung, eine Vorrichtung zur Zerteilung des ganzen Formblockes in horizontale Platten durch einen Schneidevorgang (Abb. 161). Das Verfahren ist natürlich nur bei schmalen Formblöcken anwendbar.

Der Seifenblock wird auf dem fahrbaren Boden in die Maschine hineingefahren, worauf man die Tür, welche als Druckkopf ausgebildet ist, schließt. Nun setzt sich der Schneiderahmen mittels Leitspindelvorschubs in Bewegung und zerlegt den Block in Platten, welche auf der anderen Seite aus der Maschine hinausgefahren werden. Während dieser Zeit bewegt sich der Rahmen zurück, und ein neuer Block kann nach Öffnen der Druckkoptür in die Maschine hineingefahren werden.

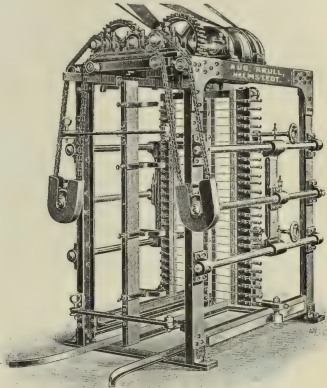


Abb. 161. Formblock-Schneidemaschine von
A. KRULL, Helmstedt.

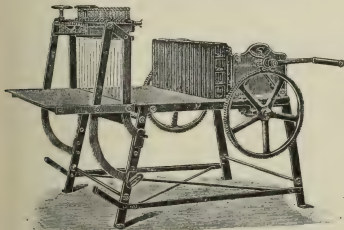


Abb. 162. Platten- und Riegelschneidemaschine
von A. KRULL, Helmstedt.

Die Fällstücke werden in besonderen Schneidemaschinen, in der Regel mit Handbetrieb, in Platten zerlegt. Diese Platten oder die aus der Kühlpresse kommenden Platten werden wiederum in Riegel, diese endlich in Stücke geteilt. Das Prinzip aller dieser Schneidemaschinen besteht darin, daß die zu schneidende Seife auf einem Schneidetisch durch einen vermittelst Zahntriebs verschiebbaren Schlitten mit Druckkopf durch einen Rahmen hindurchgedrückt wird, welcher mit gespannten Stahldrähten von geeignetem Abstände bespannt ist. Die Drähte können sowohl vertikal wie horizontal angebracht sein. Abb. 162 zeigt eine derartige Maschine.

Drückt man den Fällblock durch die Drähte hindurch, so wird er in hochkant stehende Platten zerlegt. Diese werden dann umgepackt, indem sie flach aufeinanderliegend auf den Schneidetisch gestapelt werden, worauf sie nochmals durch den Rahmen gedrückt werden. Hierbei erfolgt Teilung in Riegel (Stangen). Durch abermaliges Hindurchdrücken der Riegel durch die Drähte kann schließlich Teilung in Stücke erfolgen. Vielfach werden auch die Riegel in besonderen Stückschneidemaschinen in Stücke geteilt. Die Riegel werden in diesen Maschinen durch einen Vorschubmechanismus bis an einen Anschlag, dessen Abstand vom Schneiderahmen nach der gewünschten Stückgröße variiert wird, herangeschoben und dann durch Senkung eines Vertikalrahmens, der einen horizontalen Schneidedraht trägt, die Abtrennung der Stücke bewirkt.

Seifenpressen. In dem Maße, in welchem seitens der größeren Firmen der Vertrieb von Seifen als Markenartikel in erhöhtem Umfange aufgenommen wurde, hat auch die Herstellung gepreßter Seifenstücke, welche mit Firmenaufdruck, Wortzeichen oder Bildzeichen, Qualitätsbezeichnung, Preisauszeichnung u. dgl. geprägt werden, sich eingebürgert. Die im Jahre 1917 gegründete SEIFEN-HERSTELLUNGS- UND VERTRIEBS-GESELLSCHAFT, das Zwangssyndikat der deutschen Seifenfabriken, brachte überhaupt ausschließlich



Abb. 163. Pendelschlag-
presse von A. KRULL,
Helmstedt.

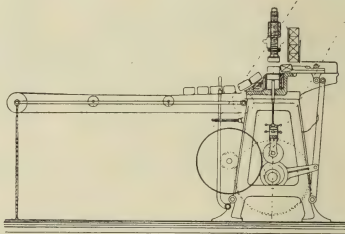


Abb. 164. Automatische Seifenstückpresse von
WEBER & SEELÄNDER, Helmstedt.

gepreßte Seifenstücke in Verkehr. In Benutzung sind Schlagpressen, welche durch kurzen, kräftigen Schlag der Seife eine verhältnismäßig oberflächliche Prägung geben, ferner Spindel- und Kurbelpressen, welche durch länger wirkenden starken Druck außer der Prägung auch eine endgültige Formgebung der auf die gewünschte Form nur annähernd hergerichteten Stücke bewirken.

Abb. 163 zeigt eine Schlagpresse der in Seifenfabriken, besonders Feinseifenfabriken, üblichen Form, eine sog. Pendelschlagpresse. Ein hängendes, oben um einen Drehpunkt schwingendes Pendel wird mit dem Fuße zurückgetreten und führt bei seiner Ausschwingung durch Niedergehen eines mit ihm verbundenen horizontalen Arms die Pressung aus.

Starke Verbreitung haben seit etwa 10 Jahren die automatischen Pressen gefunden, bei denen die Einführung der zu pressenden Stücke in die Stanze, ebenso ihre Entfernung, selbsttätig erfolgt, so daß Fingerverletzungen der Arbeiter ausgeschlossen sind. Diese sehr leistungsfähigen Pressen sind in der Regel als Kurbelpressen konstruiert und arbeiten mit Kraftbetrieb. Abb. 164 zeigt eine solche Presse. Von den in einem schachtartigen Magazin liegenden Seifenstücken wird durch einen Vorschieber jedesmal das unterste heraus und auf einer etwas geneigten Fläche ent-

lang unter den Pressestempel geschoben, wobei es das in der Stanze liegende, fertig-gepreßte Stück herausschiebt und auf ein Band ohne gleiten läßt.

Ein wesentlicher Bestandteil der Pressen sind die Stanzen oder Formen (Abb. 165), aus mehreren beweglichen Teilen gebildete Hohlkörper, in welche die Seife hineingepreßt und so auf die gewünschte Form gebracht und mit Prägung versehen wird. Am häufigsten werden „Kastenstanzen“ verwendet mit festen Seitenwänden und beweglichen Ober- und Unterteilen. Der Unterteil ist in der Form selbst geführt und wird durch sich auf- und abwärts bewegende stiftartige „Ausheber“ und entsprechende Bewegungsmechanismen gehoben.



Abb. 165. Seifenstanze.

Die technische Darstellung der Seifen. Die Herstellung der Seifen im technischen Sinne zerfällt in 2 Phasen. In der ersten werden die Fette und Öle bzw. die Fettsäuren und Ölsäuren durch Verseifung bzw. Neutralisation in die fettsauren Alkalisalze übergeführt; in der zweiten Phase werden die auf diesem Wege gebildeten Alkalisalze durch Behandlung mit Elektrolyten bzw. sonstigen Zusätzen unter geeigneten physikalischen Bedingungen in das zu erzielende Fertigfabrikat übergeführt. Man bezeichnet die erste Phase des Fabrikationsprozesses als den Verseifungsvorgang, die zweite als den Seifenbildungsprozeß.

Der Verseifungsvorgang.

a) Verseifung von neutralen Fetten. Zur Verseifung werden die Öle und Fette mit wässerigen Lösungen der Ätzalkalien behandelt. Hierbei bildet sich eine mehr oder weniger *konz.* Seifenlösung, welche als Seifenleim bezeichnet wird. Die Verseifung ist an sich ein exothermer Vorgang, wird aber trotzdem unter Zuführung von Wärme bewerkstelligt, u. zw.: 1. im Hinblick auf die durch die Wärmezufuhr eintretende Reaktionsbeschleunigung, 2. mit Rücksicht auf die Erzielung einer homogenen Lösung von zweckentsprechender Viscosität. Als Ausnahmefall ist die sog. „kalte Verseifung“ zu vermerken, über die weiter unten gesprochen werden wird.

Die Wärmezufuhr bei der Verseifung erfolgt in kleinen Betrieben durch direkte Beheizung des Siedekessels in der Regel mit Hilfe einer Unterfeuerung, in größeren Betrieben ausschließlich mit Dampf, u. zw. sind die Siedekessel sowohl mit einer offenen als auch mit einer geschlossenen Dampfschlange ausgerüstet. Je nach der Art der Wärmezufuhr, durch Unterfeuerung oder indirekten Dampf einerseits, durch offenen Dampf andererseits, wird die Konzentration der zur Verwendung gelangenden Ätzalkalilauge bemessen. Beim Sieden mit Unterfeuerung oder geschlossener Dampfschlange ist mit der während des Prozesses eintretenden Verdampfung zu rechnen, während beim Sieden mit offenem Dampf umgekehrt die Verdünnung der Seifenlösung durch das entstehende Kondenswasser des Dampfes zu berücksichtigen ist. Außer von der Siedeweise hängt die Konzentration der zu verwendenden Laugen auch von der Art der zu verseifenden Öle und Fette ab. Solche Fette, deren Seifen eine erhebliche Elektrolytempfindlichkeit besitzen, d. h. eine Grenzlauge von niedriger Konzentration haben, werden mit verhältnismäßig verdünnten Laugen angesetzt, während diejenigen Fette, deren Seifen gegen Elektrolytzusatz sehr stabil sind, mit *konz.* Laugen versotten werden. Die erstgenannte Klasse von Fetten umfaßt die sog. Kernfette, die an zweiter Stelle genannte die sog. Leimfette (s. o., S. 350).

Der Zusatz der Lauge zu dem im Kessel befindlichen geschmolzenen Fett erfolgt nicht durch einmalige Zugabe der berechneten Menge, sondern portions-

weise. Zunächst wird etwa der dritte Teil der zur völligen Verseifung bestimmten Alkalimenge in den Kessel gebracht, u. zw. bei Kernfettansätzen beim Sieden mit offenem Dampf in einer Stärke von 10^0 B \acute{e} . (entsprechend ungefähr 7% NaOH), beim Sieden mit Unterfeuerung in einer Stärke von 8^0 B \acute{e} . (entsprechend ungefähr 5–6% NaOH). Fett und Lauge werden nun innig vermischt, was beim Arbeiten mit offenem Dampf durch den einströmenden Dampf geschieht, andernfalls durch mechanische Mischung. Es bildet sich zunächst eine milchartige Emulsion von Fett und Lauge, welche bei fortschreitender Reaktion in eine mehr durchscheinende, dunkler getönte Masse übergeht (Herstellung des Verbandes). Zu vermeiden ist die Verwendung zu konz. Lauge, weil diese eine Zerstörung der Emulsion verursacht und den weiteren Fortschritt der Verseifung dadurch hindert, daß das noch unverseifte Fett von Membranen ausgesalzener Seife umhüllt wird. Rechtzeitig, ehe die zugesetzte Lauge völlig verbraucht ist, wird mit dem Zusatz weiter fortgefahren; versäumt man den richtigen Moment, so kann die äußerst unangenehme Erscheinung des Dickwerdens der Seifen eintreten, d. h. es bildet sich ein dem konsistenten Fett ähnliches emulgiertes System von Öl und Wasser, in welchem anscheinend das Wasser die disperse Phase bildet. Tritt dieser bei Vorhandensein genügender Alkaliüberschüsse vermeidbare Vorgang ein, so ist die Weiterverarbeitung der Masse äußerst schwierig. Das zweite Drittel des erforderlichen Alkalis kann nun, da die Masse bereits genügend Wasser enthält, in höherer Konzentration zugeführt werden, u. zw. verwendet man je nach Art des Öles oder Fettes Laugen, deren Konzentration zwischen 16 und 23^0 B \acute{e} . liegt (11–17% NaOH). Sobald dieses Laugenquantum verbraucht ist, gibt man schließlich das letzte Drittel Alkali in Form einer konz. Lauge von 25 – 30^0 B \acute{e} . hinzu. Sobald die nach der Verseifungszahl berechnete Menge Alkali im Kessel ist, wird durchgekocht und von Zeit zu Zeit an einer Probe mit alkoholischer Phenolphthaleinlösung versucht, ob und inwieweit das zugesetzte Alkali verbraucht ist. Nach beendeter Verseifung soll die Lösung einen gewissen Überschuß an Ätznatron enthalten (etwa 0,2–0,3%). Dieser Alkaliüberschuß ist unbedingt erforderlich, um einer Hydrolyse der Seife vorzubeugen und zu verhindern, daß das ausgesalzene Endprodukt durch Vorhandensein hydrolytisch abgespaltener Fettsäure ranzig wird. Man bezeichnet die endgültige Regelung der Alkalität seifensiederisch als „Abrichtung“ der Seife. Der fertig abgerichtete Seifenleim enthält nun ungefähr 45–50% Fettsäure.

Weniger umständlich ist das Verfahren, wenn der Ansatz aus Leimfetten besteht oder solche überwiegend enthält. In diesem Falle kann unbesorgt von Anfang an mit konz. Alkalien gearbeitet werden.

b) Verseifung von Fettsäuren. Erheblich einfacher als die Verseifung von Neutralfetten gestaltet sich die Verseifung von Fettsäuren. Diese werden in rasch verlaufender Reaktion nicht nur durch Ätzalkalilauge, sondern auch durch Lösungen kohlen-saurer Alkalien in fettsaure Salze übergeführt. Abweichend von der oben beschriebenen Arbeitsweise, bringt man nicht die Fettsäure, sondern die Alkalilösung zunächst in den Kessel und läßt die geschmolzene Fettsäure allmählich in dünnem Strahl mit Dampfzührung oder mechanischer Rührung zufließen. Bei umgekehrter Arbeitsweise würde eine Klumpenbildung eintreten, welche die gleichmäßige Neutralisation der vorhandenen Fettsäure unmöglich machen würde. Das Festhalten an der alten Handwerksgehnheit, zunächst das Fett in den Kessel zu bringen und dann die Lauge zuzusetzen, war Anlaß dazu, daß die Verarbeitung von Fettsäure in dem rein handwerksmäßigen Entwicklungsstadium der Seifenerzeugung sich nicht einzuführen vermochte und Ursache zahlreicher Mißerfolge war. Die zur Verseifung

dienende Ätzkalilauge wird bei direkter Feuerung in einer Stärke von 20–25° Bé., bei Verwendung offenen Dampfes in einer Stärke von 30–35° Bé. in den Kessel gebracht.

Erheblich wohlfeiler und bei der gegenwärtigen Weltknappheit an Ätzalkalien rationeller ist die Verseifung der Fettsäuren mit einer *konz.* Lösung calcinierter Soda. Zur Ausführung der sog. Carbonatverseifung, von den Seifensiedern auch als kohlen-saure Verseifung bezeichnet, ist es erwünscht, den Kessel mit einem Preßluftfrühr-gebläse zu versehen. Durch diese Vorrichtung wird das Entweichen des bei der Ein-wirkung der Fettsäure in Freiheit gesetzten Kohlendioxyds sehr erleichtert und dadurch das bei der Carbonatverseifung leicht eintretende Übersteigen der Seifenmasse verhindert. Die Soda wird in *konz.* Lösung in den Siedekessel gebracht, u. zw. wird bei dem Arbeiten mit offenem Dampf 1 Tl. Soda auf 2 Tl. Wasser zugesetzt. Beim Arbeiten mit direkter Feuerung wird die Sodalösung in einer Stärke von 20–25° Bé. ver-wendet. Mit Rücksicht auf das starke Steigen der Masse soll der Siedekessel das etwa 4–5fache Volumen des Fettansatzes haben. Man läßt die Fettsäure ganz all-mählich in dünnem Strahl zufließen und siedet, nachdem der Ansatz vollkommen in den Kessel gebracht ist, so lange, bis kein Kohlendioxyd mehr entweicht und die Seife im Kessel sich nach unten setzt. Da die technischen Fettsäuren noch Neutralfette enthalten, ist es nunmehr notwendig, das in der Seife noch befindliche Neutralfett durch Zusatz von Ätznatronlauge vollends zu verseifen. Würde dieser Zusatz vor vollständiger Austreibung des Kohlendioxyds erfolgen, so bestände die Gefahr einer unvollständigen Verseifung und eines unwirtschaftlichen Ätznatronverlustes.

c) Verseifungsprozeß bei Schmierseifen. Die obigen, für die Herstellung von Natronseifen geschilderten Verseifungsverfahren werden bei der Herstellung von Schmierseifen in genau derselben Weise vorgenommen. An Stelle von Ätznatronlauge wird in diesem Fall Ätzkalilauge verwendet. Die Carbonatverseifung ist bei der Herstellung von Schmierseifen nicht gebräuchlich, da im allgemeinen die Pottasche-preise höher zu sein pflegen als die Ätzkalipreise. Hinsichtlich der Konzentration der zu verwendenden Lauge ist zu bemerken, daß man im allgemeinen mit etwas konzentrierteren Laugen arbeitet als bei der Herstellung von Natronseifen. So wird z. B. bei der Verarbeitung von Leinöl die Verseifung in der Regel mit einer Kali-lauge von 15° Bé. (entsprechend einem Ätzkaligehalt von etwa 14%) eingeleitet. Das Fertigsieden erfolgt in der Regel mit einer Lauge von 20–25° Bé.

d) Besondere Verseifungsmethoden. Neben der üblichen Methode der Ver-seifung der Neutralfette durch den Siedeprozeß sowie der Verseifung der Fettsäuren mit Ätzalkalien oder kohlen-sauren Alkalien sind einige spezielle Methoden der Ver-seifung zu erwähnen, welche nur zum Teil von technischer Bedeutung sind.

Als technisch bedeutungslos sind vorweg zu nehmen die Versuche, Fette mit Schwefelalkalien zu verseifen (PELOUZE, *C. r.* 59, 22). Wenig Erfolg versprechen auch die Versuche, Neutralfette mit kohlen-sauren Alkalien oder Ammoniak unter Druck zu verseifen. Ein gewisses technisches Interesse besitzt die Verseifung im Emulsions-zustand bei niedriger Temperatur. Ein derartiges Verfahren ist von MÈGE-MOURIÈS (*Dingler* 180, 309) angegeben worden. Nach diesem Verfahren wird Fett etwa bei der Temperatur seines Schmelzpunktes mit einer Seifenlösung emulgiert und die zur Verseifung erforderliche kochsalzhaltige Lauge zugesetzt. Der Gedanke ist später von J. WEINECK (*D. R. P.* 16350 [1881]) nochmals aufgegriffen und das Verfahren s. Z. mit Erfolg in einigen deutschen und österreichischen Fabriken verwendet worden

Von erheblicher technischer Bedeutung war früher das Verfahren der kalten Verseifung, nach welchem ein großer Teil der billigeren Toiletteseifen hergestellt

wurde. Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft des Cocosöls sowie cocosöhlaltiger Fettmischungen, mit starken Laugen eine verhältnismäßig stabile Emulsion zu geben, welche sich bei anhaltendem Rühren allmählich unter fortschreitender Verseifung verdickt. Überläßt man die verdickte Masse, welche in eine Form gegossen wird, sich selbst, so tritt erhebliche Selbsterhitzung ein, und das gesamte vorhandene Alkali wird verbraucht; u. zw. tritt die Emulsion umso besser ein, je konzentrierter die Lauge ist. Eine mit verdünnten Laugen hergestellte Emulsion entmischt sich schon bei verhältnismäßig geringer Temperaturerhöhung. Interessante Beobachtungen über die „kalte Verseifung“ hat REIJST angestellt (*Seifens.* 1906, 283). Nach seinen Untersuchungen unterscheiden sich die bei der kalten Verseifung auftretenden Emulsionen insofern von den sonst bei der Seifenherstellung vorkommenden Emulsionen, als bei ihnen das Öl die geschlossene, die Lauge die disperse Phase bildet, während bei der Verseifung mit verdünnten Laugen das umgekehrte Verhältnis zu beobachten ist. Bei der Verseifung auf kaltem Wege werden auf 50 kg Cocosöl etwa 26 kg 38grädige Natronlauge verwendet, d. h. etwas weniger als die äquivalente Menge. Durch die überfettende Wirkung des unverseift bleibenden Fettes wird die Seife weniger spröde und erhält eine gewisse Transparenz, welche vom Käufer bei derartigen Seifen verlangt wird. Über Cocosseifen auf kaltem Wege vgl. auch K. L. WEBER, *Seifens.* 48, 2, 22 [1921].

Von bedeutendem technischen Interesse ist das Problem der Ammoniakverseifung, d. h. der Umgehung der Sodaverwendung in der Seifenfabrikation. Theoretisch sind die Grundlagen dieses Verfahrens sehr einfach. Fettsäure wird durch Ammoniaklösung mit geringem Überschuß bei niedriger Temperatur zu einem Seifenleim gelöst, welcher mit Kochsalz ausgesalzen wird. Hierbei tritt ähnlich wie bei der Aussalzung von Kaliseifenlösungen eine teilweise Umsetzung ein, indem bis zur Erreichung eines gewissen Gleichgewichtszustandes Natronseife und Chlorammonium entstehen. Die ausgesalzene Seife wird erneut aufgelöst und abermals mit Kochsalz ausgesalzen. So schreitet die Umsetzung weiter fort, so daß man schließlich eine Natronseife von praktisch zu vernachlässigendem Ammoniakgehalt erzielt. Das Verfahren muß zur Vermeidung von Ammoniakverlusten und zur Vermeidung einer Geruchsbelästigung in geschlossenen Gefäßen durchgeführt werden. In Italien wurde durch BARBÉ, GARELLI und DE PAOLI ein technisch brauchbares Verfahren ausgearbeitet; es soll in einer Mailänder Seifenfabrik gute Ergebnisse gezeitigt haben (vgl. V. SCANSETTI, *L'Industria dei Saponi*, Milano 1915, 388). Während die Ammoniakverseifung früher unwirtschaftlich erschien, würde ihre technische Ausgestaltung jetzt vielleicht ein gewisses Interesse haben, da die Seifenindustrie zurzeit (1920) besonders in Deutschland unter einer unzureichenden Produktion von Ätznatron leidet. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß das Ammoniak wiedergewonnen werden mußte, was eine ziemlich komplizierte Apparatur erfordert.

Das Verseifungsverfahren nach KREBITZ. Bei dem KREBITZschen Verseifungsverfahren werden die Fette mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Ätzkalk emulgiert, durch Einleiten von Dampf auf 96° erhitzt und hierauf die Masse in gut zugedecktem Reservoir der Ruhe überlassen. Innerhalb von 1–2 Stunden tritt Verseifung unter Selbsterhitzung ein. Es entsteht nach mehrstündigem Stehen eine poröse trockene Kalkseife, welche in einer Mühle mit Vorbrecher fein gemahlen wird. Die gemahlene Kalkseife wird in einer turmartigen Berieselungsvorrichtung mit heißem Wasser, welches aus einer Brause feinverstäubt austritt, ausgelaugt und durch 2–3malige Waschung vollkommen vom Glyceringehalt befreit. Statt in einer turmartigen Vorrichtung kann die Auslaugung auch in einer Filterpresse vorgenommen

werden. Die ausgelaugte Kalkseife wird nunmehr in eine kochsalzhaltige kochende Sodalösung, welche sich in einem Seifensiedekessel befindet, eingetragen. Es findet eine vollständige Umsetzung statt, wobei unter Niederschlagung von kohlensaurem Kalk Natronseife entsteht. Diese wird ausgesalzen und der Calciumcarbonatniederschlag nebst der Unterlauge abgelassen. Die ausgesalzene Seife wird ausgeschliffen und bei dieser Gelegenheit mit der zur vollständigen Verseifung erforderlichen Ätznatronlauge behandelt. Ohne einen solchen Zusatz von Ätznatronlauge würde eine hydrolytische Dissoziation der Seife eintreten. Die in dieser Weise „abgerichtete“ Seife wird dann in üblicher Weise fertiggemacht. Eine Hauptschwierigkeit des KREBITZschen Verfahrens, deren Überwindung Voraussetzung für seine technische Verwendung war, besteht darin, daß der Kalkschlamm erhebliche Seifenmengen mitreißt. Diese müssen durch sorgfältige Dekantierung und Auswaschung des verbleibenden Restes in einer Filterpresse mit absoluter Auslaugung zurückgewonnen werden. Das KREBITZ-Verfahren hat sich in der Toiletteseifenindustrie gut bewährt, da durch den dabei gebildeten feinverteilten kohlen sauren Kalk die verunreinigenden Farbstoffe weitgehend niedergeschlagen werden und die resultierenden Seifen eine sehr helle Farbe besitzen. Das erhaltene Glycerin ist von guter Beschaffenheit und die Glycerinausbeute bei sorgfältiger Auswaschung der Kalkseife vollständig befriedigend.

Der Seifenbildungsprozeß.

Unter der Bezeichnung des Seifenbildungsprozesses faßt man jene physikalisch-chemischen Vorgänge zusammen, welche die Überführung der durch die Verseifung der Fette entstandenen fettsauren Salze in die verschiedenen Formen der verkaufsfähigen fertigen Seife bezwecken.

A. Leimseifen. Am einfachsten gestaltet sich der Seifenbildungsprozeß bei den Leimseifen. Unter diesem Namen faßt man die Seifen zusammen, die durch homogene Erstarrung des Seifenleims ohne weitere Operationen entstehen. Hier ist es nur erforderlich, den bei der Verseifung entstandenen Seifenleim auf die richtige Konzentration zu bringen, also gegebenenfalls einzudampfen oder mit Wasser zu verdünnen und gleichzeitig die zur Erzielung der beabsichtigten Konsistenz notwendige Konzentration von Elektrolyten herzustellen, wie bereits auf S. 348 ausgeführt. Die in der Lösung vorhandenen Elektrolyte sind von bestimmendem Einfluß auf die Viscosität der Seifenlösung. Eine Leimseife von schnittfester Form läßt sich als ein Seifenleim von extrem hoher Viscosität auffassen. Je nach der Art der verwendeten Fettsäuren sind zur Erzielung der sog. „härtenden“ Wirkung verschiedene Elektrolytkonzentrationen erforderlich. Wird die zur Erzielung der Härtung gebrauchte optimale Konzentration nicht erreicht, so mangelt der Seife die erforderliche Festigkeit. Wird sie überschritten, so tritt Zerstörung des Verbandes der Seife, d. h. Aussalzung, ein. Der Elektrolytgehalt einer Leimseife ist also je nach der Natur des Fettansatzes innerhalb bestimmter Konzentrationen feststehend. Bei den Kernfetten tritt nun infolge der hohen Elektrolytempfindlichkeit die Aussalzung schon bei verhältnismäßig niedrigen Elektrolytkonzentrationen ein. Es ist daher nicht möglich, einen verhältnismäßig verdünnten, etwa aus Talgfettsäure oder Olivenölfettsäure erzeugten Seifenleim mit Elektrolyten zu härten, da bereits vor Erreichung der zu erzielenden Konsistenz Aussalzung stattfindet. Dagegen verhalten sich die Seifen der sog. „Leimfette“, des Cocosöls und des Palmkernöls, ganz abweichend. Infolge ihrer hohen Grenzlaugenkonzentration vertragen diese Seifen sehr hohe Elektrolytzusätze, welche ausreichend sind, um selbst recht verdünnte Lösungen zu sehr festen, verhältnismäßig harten Gelen erstarren zu lassen. Palmkernöl und Cocosöl sind daher das gegebene Roh-

material für die Herstellung der sog. hochgefüllten Leimseifen, d. h. Seifen, welche bei einem verhältnismäßig geringen Gehalt an fettsauren Salzen große Wassermengen gebunden enthalten. Weiter unten werden Herstellungsvorschriften für derartige Seifen mitgeteilt werden.

Ein Spezialfall der Leimseifen sind die Schmierseifen. Die Schmierseifen sind gelatierte Kaliseifenlösungen; ähnlich wie bei den Natronseifen wird auch die charakteristische schmalartige Konsistenz dieser Seifen, abgesehen von der Regulierung der Konzentration des fettsauren Alkalis, durch Zusatz ganz genau bestimmter Elektrolytmengen herbeigeführt. Während eine von überschüssigen Elektrolyten freie heiße Kaliseifenlösung verhältnismäßig dünnflüssig ist und nach dem Erkalten eine zähflüssige, fadenziehende Beschaffenheit zeigt, tritt bei genügendem Zusatz von Elektrolyt die Kürzung der Seife ein, d. h. die Seife zieht sich beim Abreißen von dem Spatel nicht lang, sondern bleibt in kurz abgerissenen Spitzen am Spatel hängen. Zur Erzielung der Kürzung wird in der Schmierseifenfabrikation ganz vorwiegend Pottasche verwendet, die in der Regel in der Siedelauge gelöst wird (Reduktion oder Versetzung der Siedelauge). Die Bezeichnung Reduktion stammt aus der Zeit, in welcher der Seifensieder die Ätzlauge aus Carbonat durch Kaustizierung mit Kalk selbst herstellte. Das Verhältnis der Konzentrationen von Ätzalkali und Alkalicarbonat wurde als „Kalkverhältnis“ bezeichnet. Eine carbonatarme Lauge wurde als „hoch im Kalk stehend“ bezeichnet. Durch Zusatz von Carbonat wurde der Wert des „Kalkverhältnisses“ heruntergedrückt, „reduziert“. Statt des Ausdrucks „Kalkverhältnis“ spricht der Seifensieder auch von der „Kaustizität“ der Lauge, worunter also nicht der Alkalihydroxydgehalt zu verstehen ist. In untergeordneten Mengen kann die Pottasche durch Kaliumchlorid ersetzt werden; ebenso verwendet man auch bei solchen Seifen, welche nicht transparent sein sollen, bisweilen einen Zusatz von Soda. Außer dem richtigen „Kalkverhältnis“ der Lauge, d. h. dem richtigen Gehalt an Pottasche oder vertretenden Salzen, ist die Beschaffenheit der Schmierseife noch von dem Vorhandensein der richtigen „Abrichtung“, d. h. dem Vorhandensein eines bestimmten Alkaliüberschusses abhängig. Die richtige Zusammensetzung der Seife erkennt der erfahrene Praktiker an der Art des Erstarrens einer kleinen Probe flüssiger Seife auf einer Glasplatte. Der Fettsäuregehalt einer handelsüblichen reinen Schmierseife schwankt zwischen 38 und 42 %.

B. Der Seifenbildungsprozeß bei den Kernseifen. Unter einer Kernseife versteht man eine durch Elektrolytzusatz aus ihrer Lösung ausgesalzene Seife. Während bei der Herstellung der Leimseifen die Gelatinierung unter Wahrung der räumlichen Homogenität der Verteilung des kolloiden fettsauren Salzes geschieht, findet bei der Aussalzung partielle Entwässerung des Gels und eine Verringerung des Dispersitätsgrades der Seife unter Aufhören der Homogenität der räumlichen Verteilung statt. Die ausgesalzene Seife wird als Kern bezeichnet. Der Kern besteht nun keineswegs aus reinem fettsauren Salz, sondern stellt dem hydrophilen Charakter der Seife entsprechend ein Quellungsprodukt dar, welches entsprechend der Elektrolytkonzentration des Mediums Wasser und Elektrolyte in bestimmtem Verhältnis enthält. Ein Teil des im Kern imbibierten Wassers läßt sich durch mechanische Abpressung vom Kern trennen (vgl. S. 347).

Die bei der Aussalzung aus dem Seifenleim sich abscheidende Elektrolytlösung wird als Unterlauge bezeichnet. Da je nach der Art der auszusalzenden fettsauren Salze verschieden hohe Elektrolytkonzentrationen erforderlich sind, unterscheiden sich die Unterlaugen von Seifen aus Kernfetten und Seifen aus Leimfetten sehr erheblich im Elektrolytgehalt. Bei den Kernseifen der Technik unterscheidet man

nun Kernseifen auf Unterlage von den sog. „abgesetzten“ Kernseifen oder Kernseifen auf Leimniederschlag. Bei den Kernseifen auf Unterlage wird der Seifenlösung so viel Elektrolyt, normalerweise Kochsalz, zugesetzt, bis sich die Seife vollkommen aus ihrer Lösung ausgeschieden hat und die Salzlösung praktisch seifenfrei ist. Dagegen wird bei den Kernseifen auf Leimniederschlag bei der Herstellung auf dem sog. direkten Wege nur so weit ausgesalzen, daß die Unterlage noch immer eine gewisse Menge Seife gelöst enthält. Bei der Herstellung der abgesetzten Kernseife auf indirektem Wege wird eine vollkommen ausgesalzene Kernseife nach Ablassen der Unterlage mit einer verdünnten Elektrolytlösung von neuem durchgekocht, wobei eine teilweise Auflösung stattfindet. Auch hier ist also der Endzustand so definiert, daß der Seifenkern auf einer verdünnten Seifenlösung, dem sog. Leimniederschlag, ruht.

C. Der Seifenbildungsprozeß bei den Halbkernseifen. Als Halbkernseifen oder Eschweger Seifen werden Seifen bezeichnet, welche ein erstarrtes Gemenge von Seifenkern und Seifenleim darstellen. Derartige Produkte werden in der Weise erzielt, daß man einem Seifenleim Salze in einer Konzentration zusetzt, welche zur Auslösung einer Homogenitätsstörung bei Siedetemperatur nicht ausreicht. Da bei fallender Temperatur die Elektrolytempfindlichkeit wächst, tritt bei Abkühlung unter eine gewisse Temperatur partielle Aussalzung ein. Bei dieser Temperatur ist aber der Seifenleim bereits zu zähflüssig, um die Ausbildung zweier scharf abgesetzter Schichten zu ermöglichen. Es findet also nicht eine scharfe Trennung in Kern und Leimniederschlag statt, vielmehr bleiben beide Phasen vermengt und bilden auf diese Weise eine marmorierte Seife (Abb. 166). Die Leimphase hält alle färbenden Bestandteile der Lösung zurück, während die Kernphase sich in reiner Beschaffenheit ausscheidet und deshalb in hellerer Farbe auf dem Grunde der dunkleren Leimphase unter Erzeugung des „Marmors“ erscheint. Die Herstellung dieser Seife ist schwierig; denn wenn die Elektrolytkonzentration nicht genau getroffen wird, bleibt die Bildung der marmorierten Seife aus. Bei zu geringem Elektrolytzusatz erstarrt die ganze Masse zu einer homogenen Leimseife, während bei zu hohem Elektrolytzusatz Schichtentrennung unter Bildung einer Kernseife auf Leimniederschlag stattfindet. Die verwendeten Elektrolyte werden in der Regel als „Kürzungsmittel“ bezeichnet. Die bekannteste Halbkernseife ist die sog. Eschweger Seife, deren Ansatz zu 30–60 % aus Cocos- oder Palmkernöl und 70–40 % aus talgartigen Fetten zu bestehen pflegt, und die mit einem Fettsäuregehalt von 46–50 % hergestellt wird. Als „Kürzungsmittel“ verwendet man häufig Wasserglas.



Abb. 166. Marmorbildung bei Halbkernseifen.

Analyse einer Eschweger Seife (aus 60 % Palmkernöl, 30 % Talg, 10 % Schweinschmalz): Fettsäure 48,03 %, Na_2O an Fettsäure gebunden 5,84 %, Na_2O an SiO_2 gebunden 1,03 %, NaOH 0,25 %, Na_2CO_3 1,36 %, SiO_2 3,81 %, Unlösliche Stoffe 0,86 %.

Die Bleichung der Seifen. Da das Publikum helle Seifen bevorzugt, solche aber aus dunkelgefärbten Fetten nicht ohne weiteres erzielbar sind, wird die Seife vielfach durch Zusatz geeigneter Chemikalien, die in den Seifenleim nach beendeter Verseifung, aber vor einer ev. Aussalzung eingetragen werden, gebleicht. Dieses Verfahren hat vor der Bleichung der zu verseifenden Fette die größere Einfachheit voraus. Viel verwendet wurden früher Hypochloritlösungen, die aber der Seife einen unangenehmen Chlorgeruch verleihen. Man bevorzugt daher zur Bleichung von Kernseifen in neuerer Zeit das wasserfreie Natriumhydrosulfit, welches unter dem Namen Blankit (BASF) im Handel ist. Das Präparat wird in Mengen von 0,1–0,5 %

des Fettansatzes in schwach alkalischer, ca. 10%iger Lösung dem „abgerichteten“ Seifenleim zugegeben. Für die Bleichung von Schmierseifen wird Ammoniumpersulfat (Palidol der VEREIN. CHEM. WERKE, Charlottenburg) in Mengen von $\frac{1}{2}$ –1% des Fettansatzes verwendet. Da bei der Persulfatzersetzung freie Schwefelsäure auftritt, ist der Seifenleim entsprechend stärker alkalisch herzustellen.

Unbedingt zu vermeiden ist die Chlorbleichung bei cocosfetthaltigen Seifen, die dadurch einen widerlichen, die Seife unverkäuflich machenden Geruch annehmen.

Spezielle Technologie der Seifen.

Die in dem vorangehenden Abschnitt beschriebenen Verfahren der Verseifung finden bei sämtlichen Seifenprodukten des Handels in übereinstimmender Weise Anwendung. Die Besonderheiten in der Beschaffenheit der einzelnen Arten sind teils durch die Art der verwendeten Fette bedingt, teils sind sie mehr äußerlicher Natur. Der Fettansatz ist von besonderer Bedeutung für die Löslichkeit und das Schaumvermögen der Seifen. Seifen, welche überwiegend hochmolekulare, feste Fettsäuren enthalten, sind in kaltem Wasser schwer löslich und besitzen ein geringes Schaumvermögen. Derartige Seifen entfalten ihre Wirksamkeit erst in heißem Wasser; dagegen sind Seifen, welche entweder niedrigmolekulare gesättigte Fettsäuren oder flüssige ungesättigte Fettsäuren enthalten, auch in kaltem Wasser leicht löslich und schäumen stark. Ein Kaliegehalt erhöht Löslichkeit und Schaumvermögen der Seifen.

A. Kernseifen.

Als typischer Vertreter der Kernseifen auf Unterlauge kann die sog. alt-deutsche Kernseife gelten. Diese Kernseife wurde vor Eindringen des Cocosöls und des Palmkernöls in die Seifentechnik fast ausschließlich hergestellt, u. zw. in der Regel aus reinem Talg. An Stelle von Talg kommen natürlich auch chemisch ähnlich zusammengesetzte Fette, wie Knochenfett, Schmalz, Abdeckerfett u. dgl., für den Ansatz in Frage. Diese Seife wurde von den alten Seifensiedern mit Hilfe einer aus Holzasche selbstbereiteten Lauge gesotten und enthielt daher immer eine gewisse Menge Kali, welche dem an sich schwachen Schaumvermögen der an stearinsäuren Salzen reichen Seife zu gute kam. Zweckmäßig wird diese Seife auch jetzt noch unter Mitverwendung von Kalilauge hergestellt. Die gebildete Kaliseife wird bei der Aussalzung nur bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes in Natronseife verwandelt. Die anzuwendende Kalimenge richtet sich also nach der Zahl der Aussalzungsoperationen, welche bei Herstellung der Seife zur Anwendung gelangen. Ist das angewendete Fett unrein, dunkelgefärbt und übelriechend, so kann die bei der ersten Aussalzung erhaltene Seife nicht unmittelbar Verwendung finden. Man löst diese Seife vielmehr nochmals in schwacher Lauge auf und wiederholt die Aussalzung. Dieses Verfahren bezeichnet man als das Sieden auf mehreren Wässern. Beim Sieden auf mehreren Wässern kann also ein entsprechend höherer Prozentsatz des Fettansatzes mit Kalilauge verseift werden (Näheres über die Herstellung von Kernseifen mit Kaliegehalt s. Seifenfabrikant 1915, 733, 773, 793). Die ausgesalzene Seife wird „klar gesotten“. Der bei der Aussalzung entstehende Seifenkern ist nämlich zunächst mit Schaum durchsetzt. Erst durch längeres Sieden auf konz. Unterlauge verschwindet der Schaum, und man erhält dann beim Erstarren eine kompakte Masse. Das Klarsieden erfolgt mit direktem Unterfeuer oder durch Erhitzen mit geschlossener Dampfschlange. Durch Verdampfung findet dabei eine Konzentration der Unterlauge statt, infolge deren die etwa noch nicht vollständige Aussalzung zu Ende geführt wird. Gleichzeitig stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht zwischen Kern und Unterlauge her, die Seife erscheint

dunkler getönt und wirft am Schluß der Operation einen leichten klaren Schaum aus. Dieses das Ende der Operation anzeigende Merkmal bezeichnet der Seifensieder als „Stehen der Seife im Glas“. Wird eine solche Seife heiß aus dem Kessel abgelassen und der Erstarrung überlassen, so ist die fertige Seife homogen oder zeigt jedenfalls nur verhältnismäßig unbedeutende Ungleichmäßigkeiten der Schnittfläche. Diese Ungleichmäßigkeiten werden aber sehr ausgeprägt, wenn man die Seife bei niedriger Temperatur aus dem Kessel bringt. Die wesentliche Ursache solcher Homogenitätsstörung besteht in der Wirkung der von der Seife adsorbierten und okkludierten Elektrolytmenge. Durch diese Wirkung tritt während des Erstarrungsvorgangs eine fortschreitende Aussalzung (Ausscheidung eines Leimniederschlags) ein, da die Elektrolytempfindlichkeit der Seife mit fallender Temperatur wächst. Infolge der rasch fortschreitenden Erstarrung kann sich jedoch der Leimniederschlag nicht mehr in der Form zu Boden setzen, sondern bleibt in der Seife verteilt und bewirkt eine Flecken- oder Streifenbildung, welche der Seifensieder Fluß nennt. Diese Flußbildung kann bis zu einer ausgesprochenen Marmorierung führen, wenn die Seife, wie dies z. B. bei der aus Olivenöl gesottenen Marseiller Seife der Fall ist, verhältnismäßig lange flüssig bleibt und mit verhältnismäßig hohem Elektrolytgehalt in die Form kommt. Das Eintreten der Marmorierung wird bei Herstellung dieser Seife absichtlich gefördert, indem man den Kern durch Krücken mit der Unterlage anhaltend in innige Berührung bringt.

Der sich hier abspielende Vorgang ist vollkommen identisch mit dem weiter oben beschriebenen Seifenbildungsprozeß bei den sog. Halbkernseifen.

Die Zusammensetzung einer marmorierten Marseiller Kernseife entspricht folgender Analyse (nach BONTOUX): Fettsäuren 57,80 %, Gesamt- Na_2O 6,66 %, freies Alkali als Na_2CO_3 0,53 %, NaCl 2,17 %, Sulfat und Hyposulfit 0,77 %, Wasser 32,80 %.

Als wichtigste Vertreterin der Kernseifen auf Leimniederschlag oder abgesetzten Kernseifen ist die Oranienburger Kernseife zu nennen, d. h. eine Kernseife, deren Ansatz aus etwa 90 % Fettsäure und etwa 10 % Harz besteht. Das Mengenverhältnis zwischen Fett und Harz kann sich bei Anwendung von überwiegend festen Fetten zugunsten des Harzes verschieben. Ein typischer Ansatz der Oranienburger Kernseife besteht aus etwa 50 % Palmkernöl oder Cocosöl, 20 % gehärtetem Tran oder Talg, 20 % Erdnußöl und 10 % Harz oder aus 50 % Palmkernöl oder Cocosöl, 30 % Knochenfett, 10 % Schmalz, 10 % Harz. Nach beendeter Verseifung wird der Seifenleim, falls es sich um ein gutfarbiges und gutriechendes Rohmaterial handelt, nur so weit getrennt, daß es nicht bis zur Abscheidung klarer Unterlage kommt, sondern daß sich der Kesselinhalt in 2 seifenhaltige Phasen scheidet, nämlich den seifenreichen Kern und den seifenarmen Leimniederschlag. Der Seifensieder erkennt an einem äußeren Merkmal, ob er die Salzkonzentration richtig getroffen hat. Wirft man die mit Dampf gut durchgearbeitete Seife mit einem Spatel hoch, so bilden sich beim Niederfallen aus der verdünnten Seifenlösung, welche den Leimniederschlag darstellt, Seifenblasen. Man bezeichnet dies als das „Flattern“ der Seife. Nach etwa 36stündigem Absetzen wird der klar abgesetzte transparente Seifenkern in die Form gebracht und der Erstarrung überlassen. Eine solche Seife auf Leimniederschlag ist erheblich geschmeidiger und weniger hart als eine auf Unterlage hergestellte Seife. Es beruht dies darauf, daß infolge der geringeren, bei der Aussalzung angewendeten Elektrolytkonzentration der Gehalt an sorbierten, härtend wirkenden Elektrolyten geringer ist. Der innere Zusammenhang der Seife ist besser als bei Kernseife auf Unterlage, welche letztere leicht zerbröckelt.

Das beschriebene Verfahren läßt sich nur bei Verwendung reiner, nicht übelriechender Fette benutzen. Entspricht der Rohstoff dieser Anforderung nicht, so muß

man den indirekten Weg einschlagen, d. h. man stellt eine Kernseife auf Unterlage her, zieht die Unterlage ab und „schleift“ den Kern durch Zugabe von schwach alkalischem Salzwasser. Hierbei löst sich ein Teil der Seife in dem zugegebenen Wasser auf. Die Lösung schichtet sich als Leimniederschlag unter dem Kern, welcher durch diese Schleifung unter Quellung etwas Wasser aufnimmt und seine Beschaffenheit ändert. Die Bezeichnung Schleifung rührt daher, daß der geschliffene Kern glatt und homogen ist, während der auf Unterlage ruhende Kern die einzelnen bei der Aussalzung entstandenen körnigen Elemente noch erkennen läßt. Die Wirkung ist also ähnlich wie die bei der mechanischen Abschleifung eines rauhen Körpers. Die Kernseifen auf Leimniederschlag werden demzufolge häufig als geschliffene Kernseifen bezeichnet.

Folgende Analyse gibt die Zusammensetzung einer Oranienburger Kernseife aus einem Ansatz von 50 % Palmkernöl, 20 % Knochenfett, 20 % Talg, 10 % Harz wieder: Fett- und Harzsäure 63,82 %, Na_2O 7,68 %, freies NaOH 0,04 %, Na_2CO_3 0,01 %, NaCl 0,07 %, Glycerin Spuren, Rest Wasser.

Behandlung von Leimniederschlag und Unterlage. Der Leimniederschlag bzw. die Unterlage enthält die bei der Verseifung verwendeten Alkaliüberschüsse. Bei der Verseifung von Fettsäuren mit Soda pflegen außer dem Überschuß an Ätzalkali auch noch größere oder geringere Mengen von unverbrauchter Soda vorhanden zu sein. Die Nutzbarmachung dieser Alkalimengen erfolgt dadurch, daß man den Leimniederschlag bzw. die Unterlage mit einer hochgespaltenen Fettsäure durchsieden läßt. Hierbei scheidet sich häufig aus dem Leimniederschlag die Seife vollkommen aus, da die vorhandene Salzmenge in neutraler Lösung stärker aussalzend wirkt, als in schwach alkalischer Lösung. Tritt dieser Effekt nicht von selbst ein, so gibt man weitere Mengen Salz hinzu. Beim Behandeln von Unterlage pflegt die vorhandene Salzkonzentration so hoch zu sein, daß die aus der Fettsäure gebildete Seife von vornherein in ungelöster Form entsteht. Der Seifentechniker bezeichnet diese Operation der Alkalizurückgewinnung als Ausstechen. Die ausgestochene Lauge, welche bei korrektem Arbeiten nur noch etwa 0,3 % Soda enthalten darf, wird bei vorangegangener Verarbeitung von Neutralfetten in der in Bd. VI, 273 beschriebenen Weise auf Glycerin verarbeitet, während man die aus Fettsäureverarbeitung stammende Unterlage fortfließen läßt.

B. Leimseifen.

Die Fabrikation von Leimseifen erfolgt entweder auf direktem Wege, indem man Fett oder Fettsäure mit Lauge verseift und den Seifenleim durch Zusatz der erforderlichen Menge von Wasser und Salz auf die gewünschte Ausbeute bringt, oder auf indirektem Wege, indem man eine ausgesalzene Kernseife zu einem Leim von der gewünschten Zusammensetzung auflöst und diesen der Erstarrung überläßt. Leimseifen der letztgenannten Art, in denen die angewendete Kernseife nur verhältnismäßig wenig verdünnt ist, werden in der Regel als Sekunda-Kernseifen bezeichnet, welche Bezeichnung im Interesse reeller Handelsgewohnheiten besser unterbleiben sollte.

Zur Herstellung einer solchen Seife werden z. B. 100 kg flüssiger Oranienburger Kernseife mit 15–30 kg einer Lösung vermischt, welche aus 100 kg Natronwasserglaslösung 38°Bé, 5 kg Natronlauge 36°Bé, und 3 kg Pottaschelösung 35°Bé. zusammengesetzt ist.

Zur Herstellung hochgefüllter Leimseifen wird in der Regel nur Cocosöl oder Palmkernöl verwendet. Die Gründe hierfür sind bereits weiter oben auseinandergesetzt. Als Ansatz einer hochgefüllten Leimseife mit 6facher Ausbeute, d. h. einer Ausbeute von 600 Tl. Seife aus 100 Tl. Fett, sei folgender Ansatz mitgeteilt: 100 kg Cocosöl, 120 kg Natronlauge 23°Bé, 180 kg Salzwasser 24°Bé, 200 kg Pottasche 25°Bé.

Verdünnt man eine Natronseife über ein gewisses Maß hinaus, so läßt sich eine Härtung nicht mehr erzielen. Das Produkt ist also nicht mehr in schnittfester

Form in Stücken verkäuflich, sondern bekommt eine gallertartige Beschaffenheit. Derartige Seifen sind während des Krieges zum Nachteil der Verbraucher in großen Mengen als Schmierseifenersatz in den Verkehr gekommen. Da der Verkauf solcher Produkte gesetzlich untersagt war, wurden sie in der Regel unter der irreführenden Bezeichnung als Bohrpaste gehandelt. Bei der Herstellung derartiger schmierseifenartiger Produkte ist man nicht auf Cocosöl oder Palmkernöl beschränkt, da eine Härtung durch Zusatz von Salz nicht in gleichem Maß erforderlich ist wie bei festen Leimseifen. Es fanden daher auch vielfach Kernseifen aus Talg oder anderen Fetten Verwendung. Der Fettsäuregehalt dieser Bohrpaste überstieg selten 5%, sank aber bisweilen auf 2% herab. Zur Füllung wurden in der Regel Wasserglas und Soda-lösung verwendet; doch wurden auch indifferente Salze in erheblichen Mengen benutzt.

Zur Kennzeichnung hochgefüllter Leimseife in schnittfester Form sei folgende Analyse angeführt: Cocosfettsäure 13,5%, Pottasche 6,5%, Kochsalz 9%, Wasser 71%.

Kurz erwähnt sei die sog. Mottledseife, hochgefüllte marmorierte Leimseife, bei der die Marmorierung nicht durch eine Phasentrennung der Seife bedingt ist, sondern durch die Ausscheidung von Kieselsäure aus zugesetzter Wasserglaslösung. Zur Erreichung dieses Zweckes wird ein Alkaliüberschuß in der Seife vermieden. Infolgedessen scheidet sich unter der Wirkung der noch vorhandenen Salze (Kochsalz-Pottasche) hydrolytisch abgespaltene Kieselsäure bzw. ein Seife enthaltender Komplex als marmorartig verteiltes Gel aus der Seifenmasse aus. Durch gleichzeitig zugesetzte, adsorbiert werdende Farbstoffe werden diese Ausscheidungen sichtbar hervorgehoben.

Die Schmierseifen.

Die im Handel verbreitetste Schmierseife ist die sog. glatte Schmierseife, welche in ihrer besten Qualität auch als transparente oder Krystallseife bezeichnet wird. Für die Herstellung transparenter Seifen werden möglichst reine und helle Öle bzw. Ölsäuren verwendet, welche einen möglichst geringen Gehalt an festen Fettsäuren haben.

Zur Herstellung einer Leinölschmierseife für die kalte Jahreszeit werden auf 100 kg Öl rund 40 kg Kalilauge von 50°Bé. gebraucht, welche mit 6 kg Pottasche „reduziert“ und auf 30°Bé. veredelt werden. Eine Erhöhung der Ausbeute kann durch Füllung mit Chlorkaliumlösung oder Kaliwasserglaslösung erfolgen. Im Sommer wird ein Teil der Kalilauge durch Natronlauge ersetzt, u. zw. verseift man $\frac{2}{3}$ des Ansatzes mit Kalilauge, $\frac{1}{3}$ mit Natronlauge. Vor dem Krieg pflegten derartige Schmierseifen auch in hochgefüllter Qualität in den Handel zu kommen und zu sehr billigen Preisen verkauft zu werden. Die Füllung erfolgte durch einen mit Pottaschelösung angerührten Kartoffelmehlkleister, der durch einen relativ hohen Ätzkalizusatz zur fertigen Seife zur Gelatinierung gebracht wurde.

Zur Herstellung der glatten Schmierseife verwendet man vorzugsweise Leinöl, Sojabohnenöl, in solchen Fällen, wo der Geruch keine Rolle spielt, auch Tran. Auch andere Pflanzenöle von hoher Jodzahl können als Rohstoff verwendet werden; ebenso wird zur Verbilligung bisweilen Harz in geringem Prozentsatz (bis zu 10%) benutzt. Im Winter sieht man von diesem Zusatz ab, da harzhaltige Seifen zum „Erfrieren“, d. h. zum Trübwerden, neigen. Der Fettsäuregehalt einer reinen Schmierseife pflegt 40–42% zu betragen. Er kann durch Ausschleifung auf 37–38% heruntergedrückt werden.

Die Zusammensetzung einer reinen Schmierseife entspricht etwa folgender Analyse: Fettsäure 39,4%, Gesamt- K_2O 9,1%, an Fettsäure gebundenes K_2O 6,8%, freies KOH 0,45%, KCl 1,0%, K_2CO_3 3,1%, Glycerin etwa 0,5%, Rest Wasser.

Eine in einzelnen Gegenden Deutschlands beliebte Schmierseifenspezialität ist die sog. Naturkornseife. Es ist dies eine Schmierseife, welche in einem transparenten Milieu körnige, weiße Teilchen von etwa Reiskorngröße und von krystallinischer Beschaffenheit enthält. Der transparente Grund besteht aus einer in seiner Zusammensetzung der glatten Schmierseife entsprechenden Seife, während das aus-

geschiedene Korn aus Krystallen von Kaliumstearat bzw. -palmitat besteht. Zur Herstellung dieser Seife wird ein Ansatz verwendet, welcher neben einem Pflanzenöl von hoher Jodzahl einen beträchtlichen Prozentsatz von stearinreichen Fetten enthält. Ein beliebter Ansatz besteht aus 55 Tl. Leinöl, 40 Tl. Talg und 5 Tl. Palmöl. Wesentlich für die Erzielung der Krystallisation ist die Verwendung reiner, natronfreier Kalilauge, da das Vorhandensein der Natronseifen fester Fettsäuren ein gleichmäßiges Durchwachsen der Seife mit krystallinischen Massen bewirken würde. Die Krystallisierung des Kornes tritt erst allmählich beim Lagern der Seife in einem auf 10–15° temperierten Raum ein.

Das bei der Naturkornseife unerwünschte „Durchwachsen“ der ganzen Seifenmasse mit krystallinischen Ausscheidungen wird besonders angestrebt bei der Herstellung der sog. „Silberseife“. Es ist dies eine Schmierseife mit hohem Natrongehalt, in der Regel von heller oder weißer Farbe, welche außer ihrem Natrongehalt einen gewissen Prozentsatz an festen Fettsäuren zur Erzielung des sog. „Silberflusses“, d. h. der krystallinischen, moiréartig glänzenden Ausscheidungen, benötigt. Derartige Seifen lassen sich z. B. aus einem Ansatz von 85 Tl. Baumwollsaatöl, 10 Tl. Talg und 5 Tl. Palmkernöl herstellen. Bei diesen Seifen wurde früher die Füllung mit Mehlkleister in ausgiebigster Weise angewandt. Für solche gefüllte Seifen wurde ein Ansatz von 80 Tl. Baumwollsaatöl und 20 Tl. Talg verwendet. Äußerlich ähnelten die gefüllten Seifen der sog. Salmiak-Terpentin-Schmierseife, einer reinen Kalischmierseife aus vollkommen weißem Talg ohne Zusatz von Öl, welche rein weiße Farbe ohne ausgesprochenen Silberfluß aufweist. Ebenso wie die Verwendung von Mehlfüllung wurde während des Krieges auch die höchst unrationelle Verwendung von Neutralölen zu Schmierseifen verboten, da hierbei der gesamte Glyceringehalt des Öles verloren geht. Man hat sich daher daran gewöhnt, Schmierseifen aus Spaltungsfettsäuren herzustellen, und hat gelernt, sich mit der etwas dunkleren Farbe der hierbei resultierenden Seife abzufinden.

Beiläufig erwähnt sei die sog. Ökonomieiseife, eine halbfeste, stark alkalische Kaliseife, welche in der Textilindustrie zum sog. Entgerben verwendet wird, d. h. zum Auswaschen des Schmutzes aus dem rohen Tuch vor der Walke.

Der Ansatz einer solchen Seife besteht z. B. aus 70% Walkfett, d. h. aus Textilwässern zurückgewonnenen Fettsäuren, 10% Palmkernölsäure und 20% Knochenfett. Die Ökonomieiseifen werden mit einem hohen Gehalt an freier Pottasche, der häufig 8–10% erreicht, hergestellt. Freies Atzkali ist in solchen Seifen in der Regel in Mengen von 0,4–0,5% vorhanden. Der Fettsäuregehalt schwankt zwischen 43 und 48%.

Die Herstellung der Feinseifen.

Als Feinseifen oder Toiletteseifen bezeichnet man Seifen, welche durch besondere Formgebung, Färbung und Parfümierung für die Zwecke der Körperpflege hergerichtet sind.

Während bis zum Kriege billigere Toiletteseifen in großen Mengen auf dem Wege der kalten Verseifung hergestellt wurden (kaltgerührte Cocosseifen), wird dieses Verfahren gegenwärtig (Frühjahr 1920) in Deutschland überhaupt nicht mehr ausgeübt und dürfte auch in Zukunft infolge der Verteuerung des neutralen Cocosöls kaum wieder größere Bedeutung erlangen.

Die Herstellung kaltgerührter Cocosseifen ist aus 2 Gründen unrationell. Einerseits geht bei dem Verfahren das gesamte Glycerin des Fettansatzes, da es in der Seife verbleibt, verloren, andererseits verwaschen sich diese überwiegend aus den Natriumsalzen niedriger Fettsäuren bestehenden Seifen sehr rasch, so daß durch

die Unwirtschaftlichkeit des Verbrauches die größere Wohlfeilheit des Herstellungsverfahrens vollkommen aufgehoben wird. Zurzeit werden ausschließlich sog. „pilierte“ Seifen hergestellt. Der Pilierteil besteht in einer mechanischen Verarbeitung einer getrockneten, guten Kernseife. In der ersten Phase des Verfahrens wird die sog. „Grundseife“ fein geschnitzelt und einer Trocknung unterworfen, indem sie auf einem aus Drahtgeweben zusammengesetzten Band ohne Ende einen Trockenschrank passiert. Der Wassergehalt wird soweit entfernt, daß die mit 60–63 % Fettsäuregehalt aus dem Kessel kommende Seife nach Passieren der Trockenvorrichtung einen Fettsäuregehalt von durchschnittlich 78–80 % besitzt.

Neuerdings ist man vielfach dazu übergegangen, die flüssige Kernseife unmittelbar vom Kessel weg durch eine Kühlvorrichtung zu leiten, welche die rasch erstarrende Seife in dünnen Bändern dem Trockenapparat zuleitet, worin sie auf Bändern (vgl. Bd. VIII, 616, Abb. 216) getrocknet wird. Der erste in dieser Weise arbeitende Apparat wurde von A. & C. DES CRESSONNIÈRES konstruiert. Die

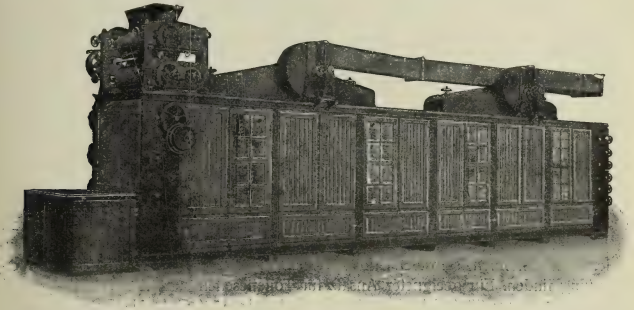


Abb. 167. Kühlwalzwerk mit Trockenschrank der Maschinenfabrik J. M. LEHMANN, Dresden.

flüssige Seife wird hierbei auf hohle, durch Wasser gekühlte Stahlwalzen geleitet. Seit einer Reihe von Jahren werden derartige kombinierte Kühl- und Trockenapparate auch von deutschen Firmen gebaut. Die Abb. 167 zeigt eine derartige Einrichtung von J. M. LEHMANN, Dresden. Die den Trockenschrank verlassenden dünnen Seifenbänder werden in einer trogförmigen Mischmaschine mit horizontal gelagerter Mischwelle mit der Farblösung und dem Parfüm verknetet und die so durchmischte Masse der Seifenmahlmaschine (Broyeuse) zugeführt. Auf dieser Maschine, die ähnlich gebaut ist wie die Farbenreibmaschine (Bd. VI, 377, Abb. 200), aber ohne Heizvorrichtung, wird die Masse zwischen harten Steinwalzen oder Stahlwalzen, welche mit verschiedenen Umfangsgeschwindigkeiten umlaufen, hindurchgedrückt und dabei auseinandergezogen und geschliffen. Die Verreibung wird noch dadurch gefördert, daß die letzte Walze neben der Drehbewegung vielfach eine axial hin- und hergehende Bewegung erhält. Die Seifenmasse passiert nacheinander alle Walzen, indem sie sich jeweils an die schneller laufende Walze eines zusammenarbeitenden Walzenpaares anlegt. Von der letzten Walze wird die dünne Seifenschicht durch Abstreichmesser abgestrichen.

Die durch den Mahlprozeß nunmehr homogen gewordene Masse gelangt darauf in die sog. Strangpresse (Peloteuse) (Abb. 168).

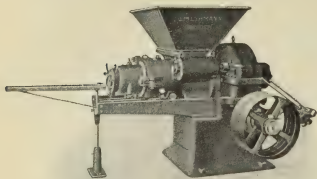


Abb. 168. Strangpresse der Maschinenfabrik J. M. LEHMANN, Dresden.

Dieser Apparat stellt einen horizontalen, oben mit einem Fülltrichter versehenen Hohlzylinder dar, in dessen Längsachse eine mit ihrem Umfang genau in den Zylinder passende Druckschnecke gelagert ist. Der Zylinder ist vorn konisch verjüngt und trägt vor seinem Ende ein Mundstück. Die durch den Fülltrichter eingebrachte Seife wird von der rotierenden Schnecke erfaßt, gegen das konische Ende komprimiert und tritt mit einem der Form des Mundstücks entsprechenden Querschnitt als endloser Strang aus dem Mundstück aus. Der austretende Strang wird durch eine Drahtschneidevorrichtung, welche automatisch betätigt wird, in Stücke geteilt, welche dann ihre letzte Formgebung auf Pressen erhalten. Da bei manueller Nachfüllung der Seife durch den Trichter häufig dadurch Unfälle vorkamen, daß die Hand des Arbeiters von der Schnecke erfaßt wurde, sind die neueren Maschinen mit automatischen Speisevorrichtungen versehen, welche selbsttätig die Seifenmasse aus dem Trichter in die Schnecke drücken.

Zur Herstellung von Feinseifen werden nur bessere Fette von schwachem Eigengeruch verwendet. Die Grundseife wird sorgfältig auf mehreren Wässern gesotten, um eine vollständige Verseifung und Reinigung der fertigen Seife zu erreichen. Auf vollkommene Neutralität der Seife wird besonders sorgfältig geachtet, um jede schädigende Wirkung der Seife auch auf eine empfindliche Haut des Verbrauchers auszuschließen. Als hauptsächlichstes Rohmaterial wird Rindstalg verwendet, vielfach auch Palmöl, welches man bei Seife mit Veilchenparfüm gern benutzt, da der Eigengeruch des Palmöls selbst veilchenartig ist. Zur Erzielung eines besseren Schaumvermögens wird Cocosöl in nicht zu hohem Prozentsatz mitverwendet. Eine geschmeidigere Seife wird erhalten, wenn man den Talg zum Teil durch Schmalz oder in geringerem Prozentsatz durch Olivenöl ersetzt. Harz findet zu Feinseifen nur in kleinem Prozentsatz (2–3 %) Anwendung. An Stelle der neutralen Fette können selbstverständlich auch die entsprechenden Fettsäuren Verwendung finden. Ein geeigneter Ansatz für Toiletteseifen setzt sich etwa folgendermaßen zusammen: 70 % Talg, 15 % Schweineschmalz, 15 % Cocosöl. Ein angenehmer, fettiger Schaum wird erzielt, wenn ein Teil des Ansatzes statt mit Natronlauge mit Kalilauge verseift wird. Unerläßlich ist die Anwendung von Kalilauge bei der Herstellung von pilierter Rasierseife. Von einer Rasierseife wird ein besonders reichlicher, cremeartiger, lange stehender Schaum verlangt. Dieser Forderung entspricht der Schaum einer aus stearinreichen Fetten hergestellten Kaliseife.

Ein geeigneter Ansatz für Rasierseife (s. auch Bd. VI, 203) besteht aus 90 % hartem Talg und 10 % Cocosöl. Ein größerer Prozentsatz von Cocosöl ist bei diesen Seifen zu vermeiden. Die Grundseife wird derart hergestellt, daß 60 % des Ansatzes mit Kalilauge, 40 % mit Natronlauge verseift werden. Durch die wiederholte Aussalzung der Seife verschiebt sich das endgültige Verhältnis zugunsten des Natrons.

Die amerikanische Stangenrasierseife (Colgate-seife) wird unter Ausschluß von Cocosöl aus weißem Stearin hergestellt, welches auf halbwarmem Wege verseift wird. Der Ansatz (vgl. DAVIDSOHN, Seifenfabrikant 35, 323 [1915]) lautet: 100 Tl. weißes Stearin, 5,35 Tl. Glycerin vom spez. Gew. 1,22 41,7 Tl. Kalilauge 38° Bé., 17,4 Tl. Natronlauge 38° Bé.

Die fertige Seife wird durch den Pilierprozeß in eine geschmeidigere Form gebracht.

Es kann an dieser Stelle nicht auf die Zusammensetzung der Parfümkompositionen für Feinseifen eingegangen werden, welche eine reine Geschmacksfrage ist¹, und es sollen nur als Beispiel nachstehend einige Vorschriften hierfür gegeben werden.

¹ Eine große Anzahl von Seifenparfümrezepten enthält H. MANN, Die moderne Parfümerie, ferner J. SCHAAAL, Die moderne Toiletteseifenfabrikation. Beide Werke im Verlag für chemische Industrie, Augsburg.

Die angeführten Parfümmengen gelten für je 50 kg Grundseife.

Lavendelseife:	Fliederseife:	Lanolinseife:
300 g Lavendelöl	150 g Heliotropin	Überfettung 2 kg Lanolin
80 „ Bergamottöl	10 „ Vanillin	300 g Geraniumöl
10 „ Benzylacetat	5 „ Benzaldehyd	50 „ Bergamottöl
10 „ Canangaöl	300 „ Terpeneol	10 „ Benzylacetat
10 „ Sandelholzöl	120 „ Lavendelöl	10 „ Cassiaöl
10 „ Ylang-Ylangöl	50 „ Linaloeöl	10 „ Vetiveröl
5 „ Zibeth	1 1/2 „ Moschus, künstl.	3 „ Zibeth
Farbe:	Farbe:	Mandelseife:
100 g Seifengrün	40 g heller Zinnober	50 g Geraniumöl,
Rasierseife:	10 „ Ultramarinblau	afrikanisch
100 g Lavendelöl		50 „ Bergamottöl
80 „ Kümmelöl		400 „ Benzaldehyd
20 „ Palmarosaöl		(chlorfrei)

Der Parfümeur verfügt bei der Parfümierung piliierter Seifen über eine reiche Auswahl von Riechstoffen, während bei der Herstellung kaltgerührter Cocosseifen alkaliempfindliche und leicht flüchtige Riechstoffe ausgeschlossen bleiben müssen. Sehr ausgiebige Verwendung finden, besonders für billigere Qualitäten, die synthetischen Riechstoffe.

Für die Färbung der Feinseifen werden sowohl Anilinfarbstoffe wie Erdfarben verwendet. Die ersteren verdienen bei der Herstellung feinerer Sorten den Vorzug. In Betracht kommen z. B. Säure- und Echtgelb, Vesuvin, Rhodamin, Malachitgrün, Patentblau, Säureviolett (*Farben Ztg.* 1912, 187; *Farbe & Lack* 1912, 104). Die meisten größeren Anilinfarbenfabriken liefern speziell für die Seifenindustrie geeignete Farbstoffe.

Gestreckte pilierte Seifen. Zur Verbilligung der pilierten Seifen kann man sie in der Mischmaschine entweder mit mineralischen Stoffen oder mit quellungsfähigen organischen Stoffen, wie Stärke, Casein, vermengen, welche dann auf der Walzenmühle der Seife homogen eingeknetet werden. Bei geringerer Füllung wird vorteilhaft Talkum verwendet. Höhere Füllungen werden in der Regel unter Verwendung von Kaolin hergestellt. Die während des Krieges in Deutschland hergestellte K.-A.-Seife war eine pilierte Seife, welche bis zur Grenze der technischen Möglichkeit mit Kaolin gestreckt wurde. Zur Zeit der größten Fettnot wurde die K.-A.-Seife mit nur 16 % Fettsäuregehalt hergestellt, während man bei einer Besserung der Fettversorgung auf 25 % heraufging. Der Kaolin wird bei dieser etwas fettreicheren Seife mit der in Späne zerkleinerten Grundseife in der Mischmaschine vermengt. Bei den ganz fettarmen Produkten nimmt man die Vermengung in der Regel mit der flüssigen Kerseife vor. Die in der Toiletteseifenfabrikation üblichen Mischmaschinen genügen meist nicht zur Durcharbeitung der einen starken Widerstand bietenden Masse, weshalb in der Regel kräftige Knetmaschinen (s. Bd. VIII, 168) Verwendung finden. Sehr groß ist auch bei der Mischung der seifenarmen Ansätze die Staubbelästigung. Infolgedessen hat J. M. LEHMANN, Dresden, zur Mischung von Kaolin und Grundseife seinen kräftig wirkenden Kollergang mit geschlossenem Gehäuse (s. Bd. VI, 560, Abb. 264) mit einer Staubabsaugung versehen. Ein weiteres, praktisch angewendetes Verfahren zur Herstellung gestreckter Seifen gibt das *D. R. P.* 311967 von O. RÖSSLER an. Hiernach wird die Grundseife ohne Vortrocknung durch eine Förderschnecke auf eine Walzenmaschine geleitet und gelangt von dieser in eine Schneckenpresse (Strangpresse).

Transparentseifen. Als besondere Spezialität bedürfen die Transparentseifen, deren bekannteste Vertreterin die englische Pears Soap ist, einer kurzen Erwähnung. Die Transparentseifen zeichnen sich durch ihre vollkommen klare, durchscheinende bis durchsichtige Beschaffenheit aus. Sie werden sowohl in ganz heller

bernsteingelber Farbe, wie auch in rotbrauner oder dunkelbrauner Farbe hergestellt. Verwendung finden nur reinste Fette bzw. Fettsäuren und vollkommen reine, eisenfreie Natronlauge. Die Transparentseifen sind Leimseifen, deren Eigenart darin besteht, daß bei der Erstarrung sorgfältig jede Krystallisation oder sonstige Störung der Homogenität vermieden wird. Man kann sie als unterkühlte oder übersättigte Lösungen, in denen die Seifenteilchen sich in hochdisperssem Zustand befinden, bzw. als Gallerten von extrem hoher Zähigkeit betrachten. Zur Erzeugung der Transparenz erhalten diese Seifen Zusätze, welche den Lösungszustand der Seife beeinflussen. Derartige Stoffe sind Alkohol, Glycerin oder Zucker. Auch ein Zusatz von ricinusölsäurem Natrium oder Harzseife begünstigt den transparenten Zustand. Durch spontane Krystallisation kann ähnlich wie bei den Naturkornseifen eine Ausscheidung von Krystallaggregaten hochmolekularer fettsaurer Salze in dem transparenten Grund entstehen. Die bekannte Pears Soap soll durch Auflösen von trockener Talgkernseife in Alkohol und Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols hergestellt werden. Eine derartige Seife behält auch nach Verflüchtigung des Alkoholgehalts ihre Mikrostruktur.

Gewöhnlich wird Transparentseife auf direktem Wege als Leimseife hergestellt. Ein guter Ansatz für Transparentseifen besteht aus 100 *kg* Preßtalg, 100 *kg* Cocosöl und 75 *kg* Ricinusöl, welche auf halbwarmem Wege mit 150 *kg* Natronlauge von 38° *Be.* verseift werden. Die Transparenz wird durch Zusatz von 80 *kg* Glycerin, 120 *kg* Zuckerlösung (50%) und 8 *kg* Krystallsoda erzeugt.

Medikamentöse Seifen.

Die medikamentösen Seifen (s. auch unter Desinfektion, Bd. III, 701 und Kosmetische Präparate, Bd. VII, 202) können als eine Abart der Feinseifen betrachtet werden. Während die gewöhnlichen Feinseifen für den Toilettegebrauch lediglich mit Riechstoffen vermischt werden, erhalten die sog. medikamentösen Seifen während des Plierprozesses Zusätze von desinfizierenden oder therapeutisch wirksamen Stoffen.

Das vielfach übliche Verfahren der Erzeugung medikamentöser Seifen auf dem Wege der kalten Verseifung ist von der ernst zu nehmenden Industrie schon seit einer Reihe von Jahren nicht mehr benutzt worden. Gegen dieses Verfahren sprechen folgende Momente: 1. Unmöglichkeit einer gleichmäßigen Vermischung des Medikaments mit dem Seifenkörper. Die Medikamente setzen sich beim Rührprozeß ab und werden zum Teil auch bei Selbsterhitzung der Seife verflüchtigt oder durch die Lauge chemisch angegriffen. 2. Unzuträglichkeit der beim kalten Verfahren verwendeten Cocosseife im Falle empfindlicher Haut. Wenn schon ein exakter Nachweis der Schädlichkeit der Cocosseife nicht experimentell erbracht ist, wird doch auf Grund praktischer Erfahrung behauptet, daß bei gewissen empfindlichen Personen eine Idiosynkrasie gegen Cocosseifen besteht, welche auf den Gehalt der letzteren an Salzen der niedrigen Fettsäuren zurückgeführt wird. Vielleicht beruht ein derartiges Verhalten der Seife auch darauf, daß gerührte Seifen niemals so vollkommen rein sind wie Kernseifen.

Die Anwendung der medizinischen Seifen ist mannigfaltig. Neben der einfachen Waschung findet eine Benutzung der Seife als Salbenersatz statt, indem der Schaum in die Haut eingerieben und kürzere oder längere Zeit einwirken gelassen wird. Selbstverständlich setzt letztere Anwendungsweise eine vollkommen neutrale, von reizenden Substanzen freie Seife voraus. Nur in besonderen Fällen, in denen ein energischer Abbau der Epidermis erforderlich ist, werden stark alkalische Seifen angewendet.

Die medikamentösen Seifen sind vielfach Objekt einer kurpfuscherischen Ausbeutung gewesen. Bei einer sehr großen Anzahl von Handelsprodukten darf ohne weiteres gesagt werden, daß ihre Wirkung wohl wesentlich suggestiver Natur ist. Ihre Entbehrlichkeit hat sich in den Kriegsjahren gezeigt, in denen die Herstellung aus Gründen des Rohstoffmangels völlig unterbleiben mußte, ohne daß seitens der maßgebenden ärztlichen Kreise hiergegen Bedenken erhoben worden wären. Unleugbar sind in gewissen Fällen zweckmäßig hergestellte medikamentöse Seifen ein bequemer, im Vergleich zu den fettigen Salben reinlicher therapeutischer Behelf. Voraussetzung ist natürlich, daß das wirksame Medikament durch den Seifenkörper nicht chemisch verändert wird, ein Moment, welches leider früher vielfach vernachlässigt worden ist. Unter dem Gesichtspunkte der chemischen Verträglichkeit von Seifenkörper und Medikament sind vor allem zu beanstanden Seifen, welche als differente Stoffe Schwermetallsalze enthalten, z. B. Sublimatseife. Ebenso sind Seifen, deren medikamentöser Zusatz Säurenatur hat, von zweifelhaftem Wert, wie etwa Borsäureseife oder Salicylsäureseife. Auch freies Jod ist in Seifen nicht haltbar, eignet sich also für die Seifen-therapie nicht. Auch Zusätze von Phenolcharakter, wie Resorcin oder Naphthol, reagieren wenigstens teilweise mit der Seife unter Bildung von Phenolat.

Wohl die populärsten medikamentösen Seifen sind die Teerseifen und Schwefelseifen. Oft werden auch diese beiden Medikamentenzusätze kombiniert.

Ein speziell bei medikamentösen Seifen angewendetes Verfahren ist die sog. Überfettung, d. h. die Einverleibung eines Überschusses an unverseiftem freien Fett, welche in der Regel in der Piliemaschine erfolgt. Man verwendet hierzu meistens das nicht ranzig werdende Lanolin. Die der Überfettung zugeschriebene neutralisierende Wirkung auf das hydrolytisch abgespaltene Alkali, durch welche eine besonders milde Einwirkung auf die Haut verbürgt werden soll, muß im Hinblick auf die minimale Hydrolyse der Seife bezweifelt werden. Ebenso kann die Bedeutung eines Zusatzes von Eiweißstoffen wie Casein oder Albumosen, der bei medikamentösen Seifen häufig vorgenommen wird, nicht in dieser Richtung gesucht werden. Der Wert der Überfettung kann lediglich darin bestehen, daß der Haut fein emulgiertes Fett bei der Waschung zugeführt, bzw. die entfettende Wirkung der Seife auf die Haut gemildert wird. Die Wirkung der Eiweißstoffe besteht darin, daß diese Substanzen das Schaumvermögen der Seife günstig beeinflussen und als Schutzkolloide der Dispersion kolloider Medikamente förderlich sein können. Schließlich kann man auch dem Lanolin in den überfetteten Seifen, wenn es mit dem medikamentösen Zusatz angerieben wird, eine gewisse chemisch schützende Wirkung zusprechen, welche den chemischen Angriff des Medikamentes durch den Seifenkörper abschwächt.

Von flüssigen medikamentösen Seifen ist am bekanntesten die offizinelle Kresolseife, ein Gemisch gleicher Teile Kalischmierseife und Kresol. Das Lysol ist eine Lösung in Seife nach dem bereits erloschenen *D. R. P.* 52129 (vgl. die Bd. III, 704 gemachten Ausführungen). Nicht außer acht zu lassen ist, daß phenolische Desinfektionsmittel eine starke Abschwächung der Desinfektionswirkung durch größere Mengen von Seife oder Alkali erfahren. Eine stark desinfizierende Wirkung besitzen Seifenpräparate mit einem Gehalt an halogenierten Phenolen, vgl. *D. R. P.* 244827.

Viel verwendet wird das Lysoform, eine Lösung von Formaldehyd in Kaliseife. Man erhält dieses Präparat durch Verflüssigung eines Gemisches von 60 Tl. Kaliseife und 24 Tl. Wasser (verdünntem Alkohol) durch 10–15 Tl. gasförmigen Formaldehyd. Die Herstellung war durch die abgelassenen *D. R. P.* 141744 und 145390 geschützt.

Desinfizierende Seifen, welche Quecksilber als desinfizierenden Stoff enthalten, können nur dann wirksam sein, wenn das Quecksilber darin in komplexer Form

enthalten ist. Am bekanntesten ist die Afridolseife geworden, welche als desinfizierenden Stoff oxy-quecksilber-o-toluylsaures Natrium enthält (*D. R. P.* 216828 von SCHRAUTH und SCHOELLER).

Seifenpräparate des deutschen Arzneibuches.

1. *Sapo kalinus*. Als solche wird gegenwärtig in den Apotheken meist eine reine Leinölschmierseife des Handels abgegeben (*Sapo kalinus venalis* oder *Sapo viridis*). Nach dem *D. A.* 5 werden 20 Tl. Leinöl im Wasserbade unter Umrühren mit 27 Tl. Kalilauge vom *spez. Gew.* 1,138–1,140 und 2 Tl. Weingeist bis zur völligen Verseifung erwärmt. Die Seife soll in 2 Tl. Wasser und in Weingeist klar löslich sein; sie dient zur äußerlichen Behandlung von Hautkrankheiten und zu Seifen-einreibungen in der Tuberkulosetherapie.

2. *Sapo medicatus*. Medizinische Seife. Nach dem Arzneibuch werden 50 Tl. Schweineschmalz und 50 Tl. Olivenöl mit 120 Tl. Natronlauge (*spez. Gew.* 1,168–1,172) $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbad erhitzt, darauf nach Zusatz von 12 Tl. Weingeist und Gleichförmigwerden der Masse 200 Tl. Wasser zugefügt und bis zur völligen Verseifung, nötigenfalls unter Zusatz kleiner Laugenmengen, weiter erhitzt. Dann wird mit einer filtrierten Lösung von 25 Tl. Kochsalz und 3 Tl. Soda in 80 Tl. Wasser ausgesalzen. Die erkaltete, von der Unterlauge getrennte Seife wird mehrmals mit geringen Wassermengen ausgewaschen, vorsichtig, aber stark, ausgepreßt, in Stücke zerschnitten und an einem warmen Ort getrocknet. Vor dem Gebrauch wird die Seife gepulvert. Sie dient als Pillenconstituens, zur Herstellung von Stuhlpfäpfchen und von Klistieren. Die Seife soll ein weißes, nicht ranziges, in Alkohol klar lösliches Pulver darstellen, dessen alkoholische Lösung nicht alkalisch reagieren darf.

3. *Spiritus saponatus* (Seifenspiritus) wird bereitet aus 60 Tl. Olivenöl, 70 Tl. Kalilauge 1,139 *spez. Gew.*, 300 Tl. 90%igem Alkohol, 170 Tl. destilliertem Wasser. Der Seifenspiritus soll ein *spez. Gew.* von 0,925–0,935 haben.

Seifen mit Gehalt an Fettlösungsmitteln.

Durch hydrotrope Wirkung vermögen Seifenlösungen erhebliche Mengen von Kohlenwasserstoffen klar wasserlöslich zu machen. Solche Lösungen mit einem Gehalt an Benzin, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen werden von der Textilindustrie und vom Wäschereigewerbe vielfach zur Entfettung des Textilgutes gebraucht. Derartige Produkte enthalten z. B. 15% Ölsäure oder Ricinolsäure in Form von Kaliseife und 10% Tetrachlorkohlenstoff. Sehr aufnahmefähig für Kohlenwasserstoffe u. s. w. sind die viscosen Ammoniakseifenlösungen. Auch naphthensaure Salze zeigen eine starke Aufnahmefähigkeit für Lösungsmittel. So nimmt eine 50% Naphthensäure enthaltende Ammoniumnaphthenatlösung ein gleiches Volumen CCl_4 homogen auf. Noch ausgeprägter ist das Lösungsvermögen der aus sulfurierten Fettsäuren hergestellten Alkalisalze. Eine Lösung von CCl_4 in Kaliumsulforicinoleat ist als Tetrapol (STOCKHAUSEN & CIE., Crefeld) in der Textilindustrie eingeführt. Nähere Angaben werden in dem Artikel „Textilseifen“ gemacht. Vgl. auch F. ERBAN, Die Anwendung von Fettstoffen in der Textilindustrie, Halle 1911. Über Seifen mit Gehalt an Fettlösungsmitteln, speziell an hydrierten Phenolen berichtet W. SCHRAUTH, Zeitschr. d. Deutsch. Öl- und Fettindustrie **41**, 129 und 587 [1921], ferner R. HUETER, ebenda **41**, 534 [1921].

Seifenpulver.

Ein Waschmittel, welches sich in den letzten Jahrzehnten in immer steigendem Maße eingebürgert hat, ist das Seifenpulver. Die Bezeichnung ist insofern irreführend, als es sich bei dem Seifenpulver nur in den seltensten Fällen um pulverisierte reine Seife handelt. Das Seifenpulver des Handels stellt vielmehr ein Gemisch von Seife und wasserhaltiger Soda dar. Diese beiden wesentlichen Bestandteile sind in sämtlichen Seifenpulvern des Handels anzutreffen. Wie F. GOLDSCHMIDT (Seifenfabrikant **38**, 545 [1918]) gezeigt hat, ist das Waschvermögen des Seifenpulvers nicht das additive Ergebnis der Wirkung der darin enthaltenen Seife und Soda, vielmehr wird die oberflächenspannungsvermindernde Wirkung der Seife gegen Öl durch den Sodazusatz vervielfacht. Neben Soda enthalten minderwertige Seifenpulver häufig mehr oder weniger indifferente Streckungsmittel, wie sie insbesondere bei der in den letzten Jahren herrschenden Knappheit an Soda Verwendung fanden. Am häufigsten findet man Zusätze von Wasserglas, welches als hydrolytisch gespaltenes Alkalisalz einer schwachen Säure und infolge des teilweise kolloiden Charakters seiner Lösungen eine gewisse Waschwirkung besitzt. Über die etwaigen faser-schädigenden Wirkungen eines Wasserglaszusatzes sind die Meinungen geteilt.

Während ZÄNKER und SCHNABEL (Seifenfabrikant **37**, 225, 249, 279 [1917]) Wasserglas als unschädlich betrachten, wird diese Ansicht von KIND (Seifenfabrikant **37**, 417, 449) sowie von GRÜN und JUNGSMANN (Seifenfabrikant **38**, 507, 529, 553, 579, 603 [1918])

auf Grund eingehender Versuche bestritten. Wasserglas erhöht den Aschengehalt des Gewebes, macht die Faser rau, spröde und kurzstapelig. Aus den Versuchen der letztgenannten Verfasser über die Wirkung der Waschmittelmischungen: Seife + Soda; Seife + Wasserglas; Soda + Wasserglas; Seife + Soda + Wasserglas [Mischungsverhältnis 1:1 bzw. 1:1:1] ist als wichtigstes Ergebnis anzuführen, daß Gemische mehrerer Waschmittel mehr schaden als jedes der Mittel, allein verwendet. Besonders groß ist die schädigende Wirkung bei Seife + Soda und Seife + Wasserglas sowohl für Baumwolle wie für Leinen, bei hartem und weichem Wasser. Wäscht man mit Seife, Soda oder Wasserglas allein, so ist die Festigkeitsabnahme bei Baumwolle für Seife oder Soda = Null, bei Wasserglas 1%, Wasserglas allein bei Leinen aber 84,8%, Seife oder Soda allein bei Leinen 5–6%; dagegen verringert sich die Festigkeit der Baumwolle bei Seife + Sodamischung um 6–10%, bei Leinen 15–22%, Wasserglas + Seife bei Baumwolle um 12%.

Als ein Streckungsmittel ohne jeden Waschwert ist Natriumsulfat anzusehen. Der Zusatz dieses Salzes hat zudem den Übelstand im Gefolge, daß bei einigermaßen erhöhter Außentemperatur das Sulfat in seinem Krystallwasser schmilzt. Diese bei reinem Glaubersalz bei etwa 33° eintretende Verflüssigung tritt in Gegenwart fremder Salze, wie sie im Seifenpulver vorliegt, schon bei tieferer Temperatur ein. Dadurch tritt erstens bei der Fabrikation des Seifenpulvers die Schwierigkeit auf, daß es beim Mahlen in der Mühle schmiert und beim Abfüllen im Trichter der Füllmaschine zusammensintert, während andererseits auch das fertige Seifenpulver in den Paketen näßt und unverkäuflich wird. Gänzlich zu verwerfen ist die Streckung des Seifenpulvers mit größeren Prozentsätzen wasserunlöslicher Stoffe, wie z. B. Tonpulver oder Kreide, da derartige Pulver beim Waschen die Wäschefaser mechanisch schädigen und sich in der Wäsche festsetzen.

Eine besondere Gruppe von Seifenpulvern bilden die sog. selbsttätigen Seifenpulver, d. h. Seifenpulver, welche infolge eines Zusatzes von Persalzen beim Auflösen in der Wärme Sauerstoff abgeben und hierdurch gleichzeitig außer der Waschwirkung eine Bleichwirkung auf die Wäsche ausüben. Am bekanntesten von diesen Produkten ist das Persil von der Firma HENKEL & CIE., Düsseldorf, geworden. Als bleichender Zusatz wurde früher fast ausschließlich Natriumperborat verwendet, welches man während des Krieges, als sich ein empfindlicher Mangel an Borsäure einstellte, durch Natriumpercarbonat zu ersetzen lernte. Wesentlich für die Herstellung brauchbarer Sauerstoffwaschmittel ist die Haltbarkeit des zugesetzten Persalzes. Diese wird durch stabilisierende Zusätze, wie z. B. Wasserglas, außerordentlich erhöht, weswegen Sauerstoffwaschpulver ohne Wasserglasgehalt sich in der Praxis nicht einführen konnten. Es ist ferner vorteilhaft, diese bleichenden Seifenpulver unter Verwendung gesättigter Fettsäuren herzustellen, da die ungesättigten Fettsäuren eine Reduktionswirkung auf das Persalz ausüben. Notwendig ist die Ausschließung von Schwermetallverbindungen (Eisen- oder Kupferverbindungen), da sie den Zerfall des Persalzes katalytisch befördern. Die sauerstoffhaltigen Waschmittel sind von einzelnen Sachverständigen als außerordentlich schädlich für die Wäsche erklärt worden. Besonders HEERMANN (*Ch. Ztg.* 1918, 85; Seifenfabrikant 1918, 145, 189, 209, 235, 281) hat darauf hingewiesen, daß die Sauerstoffseifenpulver, abgesehen von einer allgemeinen Schwächung der Faser, auch lokale Faserstörungen bis zur Lochbildung bewirken können, wenn einzelne Stellen des Gewebes Spuren von Kupferverbindungen od. dgl. enthalten, welche katalytisch eine auf eine Stelle konzentrierte verstärkte Sauerstoffentbindung auslösen. Auch nach Versuchen von GRÜN und JUNGMANN (Seifenfabrikant 1917, 579, 603) wirken perborathaltige Seifen-Soda-Lösungen ungünstig

auf die Gewebefestigkeit. Außerdem haben GRÜN und JUNGSMANN (Seifenfabrikant 1919, 69) gezeigt, daß die Ausnutzung des aktiven Sauerstoffs in diesen Seifenpulvern sehr mangelhaft ist, da je nach der Art des Waschwassers mehr oder weniger große Prozentsätze des Sauerstoffs in Gasform verloren gehen, weitere Mengen unausgenutzt in der Flotte bleiben. Schließlich wird ein Teil des Sauerstoffs auch von der Seife selbst absorbiert. Durchschnittlich kann man nur damit rechnen, daß etwa $\frac{1}{3}$ des vorhandenen Sauerstoffs vom Substrat verbraucht wird. Hierbei wiederum wird ein Teil von der Gewebefaser aufgenommen, während nur ein kleiner Teil von etwa 20% wirklich für die Reinigung selbst nutzbar wird, d. h. durch den zu zerstörenden Schmutz aufgenommen wird.

Herstellung der Seifenpulver. A. Kernseifenpulver. Die Herstellung von Kernseifenpulver, welches nur für ganz bestimmte Zwecke, z. B. medizinische, verwendet wird, wird in der Regel nur in kleinem Maßstabe vorgenommen. Man geht von einer aus möglichst harten Fetten hergestellten Seife aus, welche in dünnen Riegeln zum Trocknen aufgestellt wird und nach genügender Austrocknung auf einer Reibmaschine zu Pulver gemahlen wird. Diese Maschine besteht aus einer Reibwalze, welcher die Seife durch einen Schacht zugeführt wird. Benötigt man Kernseifenpulver in größeren Mengen, so bedient man sich der in der Feinseifenindustrie üblichen Kühl- und Trockenvorrichtungen und pulverisiert die erhaltenen trockenen Seifenmassen. Ein geeigneter Ansatz für Kernseifenpulver besteht aus 60% Preßtalg, 30% Palmöl, 10% Palmkernöl.

B. Sodahaltige Seifenpulver. Die Herstellung dieser Seifenpulver erfolgt in der Weise, daß man zunächst in einem Mischkessel mit Krückwerk oder einem horizontalen Mischtroge einen Kernseifenleim mit den berechneten Mengen Soda und Wasser zu einer möglichst homogenen Masse mischt. Hierbei werden gleichzeitig auch ev. Zusätze von Wasserglas u. s. w. eingearbeitet. Nicht zulässig ist der Zusatz von Persalzen zur flüssigen Seife, weil diese hierbei unter Sauerstoffverlust Zersetzungen erleiden würden. Persalze werden daher lediglich dem fertigen Seifenpulver in der Kälte mechanisch beigemischt.

Statt von einer Kernseifenlösung auszugehen, kann man auch, wenn man über Fettsäuren von genügender Reinheit verfügt, diese direkt mit einem Teil der Soda in einem Mischkessel in Reaktion treten lassen. Das in der Fettsäure etwa noch vorhandene Neutralfett muß durch Zusatz der entsprechenden Mengen Ätznatronlauge verseift werden, damit nicht ein schmieriges, unverseiftes Fett enthaltendes Fabrikat erhalten wird. Man vermeidet auch die Verwendung von solchen Fetten, welche erhebliche Mengen unverseifbarer Kohlenwasserstoffe od. dgl. enthalten. Am einfachsten gestaltet sich die Herstellung der Seifenpulver unter Verwendung einer guten destillierten Fettsäure. Solche verbindet sich mit der Soda ohne Anwendung des Siedeverfahrens und ohne die Notwendigkeit einer Verseifung mit Natronlauge. Es können daher derartige Seifenpulver selbst in den primitivsten Kleinbetrieben aus Destillatolein hergestellt werden; man traf diese Produkte früher gewöhnlich unter dem Namen „Fettlaugenmehl“ im Handel an.

Während vor dem Kriege die bekannteren Seifenpulvermarken sehr hochwertig mit einem Fettsäuregehalt von 35–40% hergestellt wurden, war man während des Krieges gezwungen, im Fettsäuregehalt auf 4–5% herunter zu gehen (K.-A.-Seifenpulver). Nach Beendigung des Krieges steigerte man den Fettsäuregehalt zunächst auf 10%. Vorübergehend ging man zur Herstellung eines 18% igen Pulvers über, kehrte aber zu dem 10% igen Typ zurück, als durch die Verschlechterung der deutschen Währung und die damit verbundene Preissteigerung der Rohstoffe eine immer größere

Verteuerung der Fabrikation eintrat. Ein derartiges Seifenpulver wird etwa nach folgendem Ansatz hergestellt: 10 % Palmkernölfettsäure, 8 % Natronlauge von 30° B \acute{e} , 35 % calcinierter Soda, 15 % Wasserglaslösung von 38° B \acute{e} , 32–35 % Wasser. An Stelle der Palmkernölfettsäure, welche ein besonders gut schäumendes Seifenpulver ergibt, können auch beliebige andere Fettsäuren Verwendung finden. Während des Krieges hat man trotz des geringen Schaumvermögens der daraus hergestellten Seife sogar Rübölfettsäure in erheblichen Mengen verarbeitet.

Nach dem gewöhnlichen Verfahren wird die gut durchgemischte Masse in dünner Schicht der Abkühlung und Erstarrung überlassen, indem man sie auf flachen Eisenschalen oder auf einem mit Steinplatten belegten Fußboden ausbreitet, sobald die Masse anfängt, dick zu werden bzw. zu krystallisieren. Bei dem fettsäurearmen Kriegsseifenpulver bleibt die Masse oft lange flüssig. In solchen Fällen hat sich ein kleiner Zusatz von Natriumbicarbonat gut bewährt (*D. R. P.* 323 359 von HENTSCHEL). Die erstarrende Masse wird in den Schalen öfters umgeschauelt, um die Bildung größerer kompakter Stücke zu verhindern. Die erstarrte Masse wird dann in einer mit Vorbrecher versehenen Mühle mit Schlagwirkung zu Pulver gemahlen. Besonders verbreitet ist die Perplexmühle der ALPINEN MASCHINENFABRIKS-GESELLSCHAFT, Augsburg. Für kleinere Produktion sind auch Walzenmühlen im Gebrauch, wie solche von AUGUST KRULL, Helmstedt, und HEINRICH DICK, Haaren bei Aachen, gebaut werden. Walzenmühlen haben bei sehr fettreichen Pulvern den Nachteil, daß das Material schmiert. Das fertiggemahlene Pulver wird im Großbetrieb maschinell in Pakete abgefüllt. Gut bewährt hat sich die Maschine der „MASCHINEN FÜR MASSENVERPACKUNG G. M. B. H.“, in welcher automatisch ein bestimmtes Pulvervolumen abgemessen und durch einen Gestängemechanismus einem Entleerungsschacht zugeführt wird. Die Abfüllmaschine der Fr. HESSER MASCHINENFABRIK A.-G., Cannstatt-Stuttgart, beruht auf dem Prinzip der automatischen Abwägung gleicher Mengen und hat sich infolge ihrer präzisen Arbeit ebenfalls vielfach eingeführt.

Ähnlich wie man bei der Herstellung der Kernseife den Fabrikationsprozeß durch künstliche Kühlung zu verkürzen gesucht hat, hat man auch bei dem Seifenpulver den Versuch gemacht, durch Auftragen der warmen Masse in dünner Schicht auf künstlich gekühlte Flächen unter gleichzeitiger mechanischer Durcharbeitung in einem Arbeitsgang eine körnige Masse zu erhalten, welche leicht gemahlen werden kann (*D. R. P.* 285 984 von WEBER und SEELÄNDER). Ferner hat man durch Einblasen von Luft in die Masse ein lockeres, leicht mahlbares Produkt zu erzielen versucht (*D. R. P.* 301 911 von C. G. ROST & Co.). Auch das nach dem HENTSCHELschen Verfahren hergestellte Seifenpulver läßt sich sehr leicht mahlen.

Grundsätzlich neu sind Verfahren, bei denen eine Mahlung überhaupt vermieden wird. Hier ist das *D. R. P.* 303 074 von A. IMHAUSEN zu nennen, welcher die Seifenpulvermasse in einer langen, gekühlten trogartigen Rinne durch eine Förderwelle vorwärtsbewegt. Die Förderschaukeln der Welle werden nach dem Austragende der Rinne enger gestellt, und es kann eine so weitgehende Zerkleinerung erfolgen, daß ein Mahlen nicht mehr erforderlich ist.

Weitere Patente — *D. R. P.* 310 122, 310 123, 310 625 — von IMHAUSEN verfolgen auf verschiedenen Wegen den gleichen Zweck. Durch Benutzung von tiefabgekühlter Luft gemäß *D. R. P.* 310 123 oder flüssiger Luft gemäß *D. R. P.* 310 625 gelingt es, die flüssige Seifenpulvermasse unter der gleichzeitigen Wirkung einer tiefen Temperatur und mechanischer Röhrbewegung zu rasch einsetzender Krystallisation zu zwingen. Das so erzeugte feinkrystallinische Seifenpulver wird im trockenen Zustande wieder

auf Außentemperatur gebracht. Auch können bei dieser Arbeitsweise dem Seifenpulver flüchtige Lösungsmittel wie Benzol homogen einverleibt werden (*D. R. P.* 310626).

Weitere Verfahren zur Seifenpulverherstellung geben an *D. R. P.* 299986 von A. HÄBERLE (Einblasen von Luft), *D. R. P.* 304762 von R. OCKEL (Zerstäubung der Masse durch Zentrifugalwirkung und Aufschleudern gegen eine geheizte Trockenfläche).

Von technischer Bedeutung sind die nachfolgend beschriebenen Verfahren, bei welchen durch eine Zerstäubung bzw. feine Zerteilung der flüssigen Masse von vornherein eine Erstarrung in Pulverform bewirkt wird. Das älteste Verfahren dieser Art ist das durch *D. R. P.* 113923 patentierte Verfahren von KÜNSTNER, nach welchem die in einem Druckgefäß befindliche Seifen-Soda-Lösung durch ein Steigrohr hochgedrückt wird. Am Ende dieses Rohres tritt die Masse durch eine Düse aus, gegen welche horizontal kalte Luft geblasen wird. Dabei erstarrt die Lösung zu einem feinen Pulver und sinkt zu Boden, wo es in eine Rinne fällt, aus welcher es durch eine Transportschnecke fortgeschafft wird. Die Anlage wird in einem turmartigen Aufbau montiert. Bei dem Verfahren von GEBR. KÖRTING (*D. R. P.* 203193 von LÜHRING) wird die Seifenmasse aus einem Druckkessel unter Aufrechterhaltung des Dampfdrucks in eine Kammer ausgeblasen, in welcher sich die Seife in Pulverform niederschlägt. Nach diesem Verfahren soll ein trockeneres Pulver als nach dem KÜNSTNERSchen erhalten werden. A. WELTER versprüht flüssige Seifenpulvermasse durch Zentrifugalkraft in einen Kühlturm und stäubt gleichzeitig feste Soda ein, welche als Krystallisationskern für die Flüssigkeitsnebeltröpfchen dient und zur Verdunstung eine enorm große Oberfläche schafft. Von unten nach oben entgegenreisende Luft bewirkt, daß nur Pulver von bestimmter Korngröße auf den Boden des Turmes fällt, wodurch die Bildung von Staub vermieden wird und ein gleichmäßiges Korn erhalten werden kann. Die so erzeugten Produkte backen nicht mehr zusammen. In gleicher Weise läßt sich so Krystallsoda, Bleichsoda und Persalze enthaltendes Seifenpulver mit Vorteil herstellen.

Schließlich ist zu erwähnen das Verfahren von GEORG A. KRAUSE, München (s. Bd. VIII, 112, Abb. 20 und 21). Bei der Anwendung des KRAUSE-Verfahrens auf Seifenpulver kommt es nicht darauf an, der zentrifugal zerstäubten Masse Feuchtigkeit zu entziehen, sondern nur eine rasche Erstarrung zu bewirken. Demzufolge wird nicht mit erhitzter Luft, sondern mit kalter Luft gearbeitet. Einzelheiten über die Apparatur des KRAUSE-Verfahrens s. *D. R. P.* 297388, 329357, 329358, 329658, ferner *Seifens.* 48, 71 [1921].

Fettlose Seifen- und Seifenpulverersatzmittel¹.

Während des Krieges entstand unter dem Druck der Fettnot eine umfangreiche Industrie von Seifen- und Seifenpulverersatzmitteln, über deren Leistungen wenig Rühmliches zu melden ist. Soweit es sich um Mittel zur Reinigung der Wäsche handelt, bestanden die Produkte dieser Industrie teils aus Waschpulvern ohne Seifengehalt, teils aus sog. „Schmierwaschmitteln“.

Die Waschpulver bestanden größtenteils aus Mischungen von Soda und Wasserglas mit indifferenten Salzen, hauptsächlich mit Natriumsulfat. Ein Gemisch von 40 % Soda und 60 % Wasserglaslösung von 38° Bé. war schon vor dem Kriege unter dem Namen „Bleichsoda“ als relativ brauchbares Hilfsmittel für die Wäschereinigung verbreitet. Mit zunehmender Knappheit der Soda verschlechterten sich

¹ Vgl. auch DEITE, Deutsche Waschmittelfabrikation (Berlin 1920), ferner HERBIG, Seifenfabrikant 40, 65, 97, 131, 148, 163, daselbst auch eingehende Erörterungen über die Wirkung von Wasserglas und aktivem Sauerstoff auf die Faserstoffe.

die Kriegswaschpulver außerordentlich. Solange Pottasche in einigermaßen ausreichenden Mengen vorhanden war, wurde diese an Stelle von Soda benutzt. Einzelne Fabrikate erhielten auch Zusätze von Percarbonat. Irgendwie technisch Bemerkenswertes ist über diese Industrie nicht zu berichten.

Die fettlosen Schmierwaschmittel, welche vielfach unter der Bezeichnung „Bohrpaste“ gehandelt wurden, um sie der behördlich festgesetzten Genehmigungspflicht für fettlose Waschmittel zu entziehen, bestanden in der Regel aus Wasserglaspasten, welche durch entsprechenden Carbonatzusatz verdickt waren. Auch Zusätze von Ätzkalk wurden zur Verdickung verwendet.

Eine Vorschrift für ein derartiges Waschmittel lautet folgendermaßen: 20 *kg* Pottasche werden in 17 *kg* kochendem Wasser gelöst und 60 *kg* angewärmtes Wasserglas von 38° *Bé.* und 3 *kg* Kalkhydrat zugeführt.

Eine andere Art von Schmierwaschmitteln enthielt als Hauptbestandteil kolloides Magnesiumhydroxyd oder Magnesiumsilicat, welche durch Fällung von Chlormagnesiumlauge erhalten wurden. Die Verwendung von kolloiden Hydroxyden wie Magnesiumhydroxyd oder Aluminiumhydroxyd zum Waschen ist durch *D. R. P.* 312220 von BUCHNER geschützt. E. DE HAEN, Hannover, brachte derartige kolloide Waschmittel unter der Handelsbezeichnung Eupolin und Kollodor eine Zeitlang in den Handel, anscheinend ohne größeren Erfolg. Über die Verwendung kolloider Erdalkalisilicate vgl. *D. R. P.* 318625 von CL. BERGELL. Ein als Seifenersatz brauchbares natürliches anorganisches Kolloid, das bei Gaura in Siebenbürgen vorkommende Kieselsäuretonerdegel, hat G. WEISSENBARGER (*Z. Ch. Ind. Koll.* 27, 69, 1920) beschrieben.

Ziemlich umfangreich war die Herstellung von Alkaliverbindungen albuminoider Stoffe, z. B. Leim oder Hornsubstanz. Man hat derartige Produkte als protalbin- und lysalbinsaure Salze bezeichnet, ohne jedoch diesen Begriff exakt zu umschreiben. Erwähnt sei *D. R. P.* 311542 von BENNERT.

Die Sulfitzellstoffablauge, die infolge ihres Gehalts an ligninsulfosauren Salzen ein gewisses Waschvermögen besitzt, wurde in neutralisiertem und verdicktem Zustande ebenfalls zu Waschmitteln benutzt. Ebenso wurden Mischungen von Zellstoffablauge mit den Endlaugen der Kalifabrikation gemischt und alkalisiert und der entstehende Niederschlag als Waschmittel empfohlen (*D. R. P.* 313840). Irgend welche Bedeutung ist diesen Versuchen nicht beizumessen.

Ein Verfahren, welchem Originalität und praktische Verwendbarkeit nicht abzusprechen ist, ist die Verwendung von tryptischen Enzymen zu Waschmitteln (*D. R. P.* 283923 von Dr. O. RÖHM). Unter dem Namen Burnus bringen RÖHM & HAAS, Darmstadt, ein Pankreatinpräparat (s. Bd. VIII, 636) in den Handel, welches als Zusatz zum Einweichwasser der Wäsche alkalische Agentien in gewissem Umfang zu vertreten vermag. Die Wirkung beruht auf einem Abbau der eiweißartigen Stoffe, welche, aus dem Schweiß oder sonstigen Körperabsonderungen stammend, den Schmutz auf der Wäsche fixieren. Das Präparat soll sich insbesondere zur Behandlung von blutiger oder eitriger Wäsche in Krankenhäusern bewährt haben. Von J. GEPPERT (*Z. angew. Ch.* 30, I, 85 [1917]) wurden die künstlichen Gerbstoffe der BASF, Neradol D und ND, wegen ihrer fettlösenden Wirkung als Reinigungsmittel empfohlen (*D. R. P.* 304024 der BASF). Interessant ist das Verhalten der Neradole besonders aus dem Grunde, weil es sich hier im Gegensatz zu Seife um sauer reagierende, die Sulfosäuregruppe enthaltende Kolloide handelt. Erwähnt sei noch der originelle, von C. NEUBERG stammende Vorschlag, die hydrotrope Wirkung des naphthalinsulfosauren Natriums zu Waschzwecken auszunutzen (vgl. *D. R. P.* 332649 von E. REINFURTH).

Die als Ersatz der Seife zu Körperreinigungszwecken in den Handel gebrachten Fabrikate bestanden fast ausschließlich aus geformtem Ton. Am besten bewährt hat sich gewöhnlicher fetter Ton von kolloider Beschaffenheit ohne jeden Zusatz. Die Industrie brachte Tonstücke in den Verkehr, welche durch Verkneten von Ton mit alkalischen Mitteln angeblich waschkraftiger als reiner Ton sein sollten, was jedoch nicht zutrifft. Der Ton wurde mit den Zusätzen in Knetmaschinen verarbeitet und nach den Methoden der Ziegelindustrie in Strangpressen geformt. Diese Tonstücke erhielten auch Zusätze von Saponin, deren Schaumvermögen eine seifenähnliche Beschaffenheit vortäuschen sollte. Trotz der größten Seifennot hat das Publikum solche Produkte abgelehnt, so daß sie sehr rasch vom Markte verschwanden. Über die Verwendung von Saponin und saponinhaltigen Naturprodukten wie Quillajarinde (Panamarinde) s. Saponin.

Verwendung. Abgesehen von ihrer Hauptverwendung zu Wasch- und Reinigungszwecken in Haushalt und Industrie, finden Seifen ausgedehnte technische Anwendung zu den verschiedensten industriellen Zwecken. Diese Verwendungen beruhen teils auf der Benetzungsfähigkeit der Seifenlösungen, teils auf ihrem Emulgierungsvermögen, ihrer Schmierfähigkeit und ihrem Vermögen, andere Kolloide in Lösung zu bringen (letzteres z. B. bei der Seidenentbastung). Über die ausgedehnte Verwendung von Seife in der Textilindustrie vgl. Färberei, Bd. V, 90; Gespinnstfasern, Bd. VI, 137; Imprägnieren von Geweben, Bd. VI, 486. Als Emulgierungsmittel findet sich Seife als Bestandteil von Bohnermassen (Bd. II, 723), Schuhcreme (s. d.), in Fettschmieren für die Lederbearbeitung, in Pflanzenschutzmitteln, in der Buntpapierindustrie zum Emulgieren von Carnaubawachs u. s. w. In der Stickereiindustrie dient Seife zum Einseifen des Stickgarns, in der Konfektionsindustrie als Hilfsmaterial zum Bügeln, in der Hutindustrie als Appreturzusatz, in der Alabaster- und Marmorindustrie als Hilfsmittel beim Schleifen und Polieren, in der keramischen Industrie als Formschiere. Sehr ausgedehnt ist die Anwendung von Seife in der Metallbearbeitungsindustrie, z. B. zur Herstellung von Bohröl oder Kühlwasser (s. Schmiermittel), als Gesenkschiere, zur Herstellung von Ziehschiere für Drähte, Rohre u. s. w., von Metallputzmitteln (Bd. VIII, 53), zum Abkochen von Metallteilen, zur Herstellung von Metallfolien, zum Schleifen und Polieren (auch in der Edelmetallindustrie), zur Schmierung von Gießformen. Bekannt ist die Verwendung von Schmierseife zur Schmierung bei Stapelläufen und von Gleitbahnen in Bergwerken. Die Mannigfaltigkeit der industriellen Verwendungszwecke der Seifen ist ungeheuer und wird durch vorstehende Aufzählung keineswegs erschöpft.

Analytisches. Untersuchung der Seifen. Die wichtigste Bestimmung bei der Analyse der Seifen ist die Bestimmung des Fettsäuregehaltes, welcher für den Handelswert der Seife ausschlaggebend ist. Ferner ist die Bestimmung des Gehaltes an gebundenem, freiem und kohlen saurem Alkali von Bedeutung.

Die Bestimmung des Fettsäuregehaltes und des vorhandenen Gesamtalkalis wird in der Weise kombiniert, daß je nach dem Fettsäuregehalt 2–6 g Seife nach Auflösung in Wasser mit einem Überschuß von titrierter Salzsäure zersetzt werden. Man trennt die in Freiheit gesetzte Fettsäure durch 2malige Ausschüttelung mit zuerst 100, dann mit 50 ccm Äther von dem Säurewasser. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit Wasser gewaschen und die Waschwässer mit dem Säurewasser vereinigt. Dieses wird dann unter Verwendung von Methylorange als Indicator mit Alkali zurücktitriert. Nach Abdestillieren des Äthers wird die Fettsäure im Trockenschrank bei 100–105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Enthält die Seife leicht oxydable Fettsäuren, z. B. Leinölfettsäure, so erfolgt die Trocknung im Kohlendioxidstrom oder in der Vakuum-Trockenvorrichtung nach Dr. GERBER. Bei Gegenwart flüchtiger Fettsäuren (Cocosfettsäure, Palmkernölfettsäure) wird die ätherische Fettsäurelösung durch längeres Stehen über calciniertem Natriumsulfat getrocknet und das Trocknungsmittel mit vorgetrocknetem Äther nachgewaschen. Die Trocknung erfolgt dann im Wasserbad bei 50–60° unter Aufblasen von Luft oder Kohlendioxid. Das an Fettsäure gebundene Alkali ergibt sich durch Bestimmung der Verseifungszahl der abgeschiedenen Fettsäuren.

Das freie Alkali wird bestimmt, indem man die Seife in neutralisiertem Alkohol löst und mit Phenolphthalein als Indicator mit Salzsäure titriert. Stark wasserhaltige Seifen müssen vorher unter Ausschluß des Luftkohlendioxyds getrocknet werden. Kleine Mengen von freiem Alkali werden am besten nach der von HEERMANN angegebenen Methode bestimmt, indem man etwa 5 g Seife in 300 ccm ausgekochtem destilliertem Wasser löst und mit 15 ccm 30%igen Bariumchlorids in der Hitze fällt. Das freie Alkali wird dann im Filtrat bestimmt. Benützt man an Stelle von Wasser als Lösungsmittel 50%igen Alkohol, welcher eine Hydrolyse der Barytseife verhindert, so kann man ohne Filtration titrieren.

Eventuell vorhandenes, an Kohlensäure, Borsäure, Kieselsäure od. dgl. gebundenes Alkali ergibt sich als Differenz zwischen dem Gesamtalkali und der Summe des an Fettsäure gebundenen und des freien Alkalis. Ist die Seife von sonstigen Salzen schwacher Säuren frei, so berechnet man die Differenz als Carbonat. In Seifen und besonders in Seifenpulvern von höherem Carbonatgehalt wird Carbonat vorteilhaft direkt durch Kohlendioxydbestimmung, am einfachsten aus dem Gewichtsverlust im GEISSLERschen Apparat, bestimmt. Bei Gegenwart von Wasserglas ist eine Kieselsäurebestimmung erforderlich. Man löst am besten die Seife in Alkohol und bestimmt die Kieselsäure im alkoholunlöslichen Rückstand in bekannter Weise.

Unverseifbare Stoffe (Kohlenwasserstoffe, Wachsalkohole) bestimmt man, indem man die alkalisch gemachte Seifenlösung im Scheidetrichter mit Äther ausschüttelt. Etwa entstehende Emulsionen werden durch Zusatz kleiner Alkoholmengen gewöhnlich getrennt. Der ätherische Auszug wird, da er stets etwas Seife aufnimmt, mit Salzsäure gewaschen und durch Titration die dabei entstandene freie Fettsäure bestimmt, welche vom Gewicht des Extraktes in Abzug zu bringen ist. Wachsalkohole werden im Unverseifbaren durch Acetylierung bestimmt. Soll auf unverseiftes Neutralfett geprüft werden, so unterläßt man die Alkalisierung der wässrigen Lösung, schüttelt dann aber besser nach Zusatz von Alkohol mit Petroläther aus. Liegt die Verseifungszahl des Extraktes wesentlich höher als die Säurezahl, so ist unverseiftes Neutralfett vorhanden.

Ein etwaiger Gehalt der Seife an freier Fettsäure wird durch direkte Titration der alkoholischen Seifenlösung mit Phenolphthalein als Indicator auf Rot bestimmt.

Die Art der zur Herstellung der Seife verwendeten Fette läßt sich einigermaßen durch Bestimmung der Kennzahlen der isolierten Fettsäuren ermitteln (Verseifungszahl, Jodzahl, innere Jodzahl, Acetylzahl, Refraktion, REICHERT-MEISSEL- und POLENSKE-Zahl; Bd. V, 428). Über die Verwendung des POLENSKESchen Verfahrens zur Bestimmung von Cocosfett in Seifen vgl. R. JUNGKUNZ, *Seifens.* 47, 927, 949 [1920].

Die Reinheit einer Seife, d. h. die Abwesenheit von Füllstoffen, wird durch Feststellung der klaren Löslichkeit in Alkohol geprüft. Anorganische Füllstoffe, Stärkemehl, Casein u. dgl. bleiben ungelöst. Durch Prüfung des alkoholunlöslichen Rückstandes nach den üblichen Methoden wird die Art des Füllmittels festgestellt. Durch Veraschung wird die Menge der organischen und anorganischen Füllstoffe bestimmt. Kartoffelstärke, welche besonders früher zur Streckung von Schmierseife viel verwendet wurde, deren Benutzung aber jetzt (1920) gesetzlich verboten ist, wird durch die Blaufärbung mit Jod identifiziert. Zucker, dessen Verwendung ebenfalls verboten ist, welcher aber zur Herstellung von Transparenseife früher viel benutzt wurde, läßt sich nach Inversion mit FEHLINGscher Lösung oder polarimetrisch bestimmen. Da Zucker in Alkohol nicht vollkommen unlöslich ist, ermittelt man ihn in dem bei der Fettsäurebestimmung erhaltenen Säurewasser.

Die Bestimmung von Glycerin erfolgt ebenfalls im Säurewasser, wobei man zur Zersetzung der Seife verdünnte Schwefelsäure verwendet. Man bedient sich zur quantitativen Bestimmung der Bichromatmethode. Eine annähernde Bestimmung kann auch durch direkte Wägung des Glycerins erfolgen, indem man das Säurewasser eindampft und das Glycerin aus den zurückbleibenden Salzen mit einem Gemisch gleicher Teile Äther und Alkohol herauslöst. Das nach Verdunstung des Lösungsmittels zurückbleibende Glycerin wird gewogen. Die Bichromatmethode ist bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer reduzierender Stoffe, wie Zucker oder Alkohol, nicht anwendbar.

Qualitativ weist man Glycerin durch die Farbenreaktion von DENIGÈS nach. Zu diesem Zweck werden einige Tropfen der Lösung mit 10 ccm frischbereitetem Bromwasser (0,3 ccm Brom in 100 Wasser) 20 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt und dann das Brom weggekocht. Nach dem Erkalten werden 10–15 Tropfen dieser Lösung mit 2 ccm konz. Schwefelsäure gemischt und mit 0,1 ccm einer 5%igen alkoholischen Guajacollösung 2 Minuten im Wasserbad erwärmt. Hierbei tritt blauviolette Färbung auf, wenn Glycerin zugegen ist. Der Nachweis von Glycerin kann von Wichtigkeit sein, wenn festgestellt werden soll, ob eine Leimseife aus Neutralfett ohne Aussalzung hergestellt ist, oder ob es sich um eine Leimseife aus Fettsäure oder eine ausgesalzene Kernseife handelt.

Die Bestimmung von Harz erfolgt nach dem TWITCHELLSchen Verfahren, indem man die Gesamtfettsäuren mit alkoholischer Salzsäure verestert oder nach WOLFF mit alkoholischer Schwefelsäure. Die unverestert bleibende Harzsäure wird mit verdünnter Lauge aus der petrolätherischen Lösung der Ester ausgeschüttelt und nach Ansäuern aus der Lauge mit Äther extrahiert. Der Rückstand der ätherischen Lösung wird gewogen.

Tonhaltige Seifen, überhaupt alle Seifen, welche erhebliche Mengen unlöslicher Stoffe enthalten, werden am besten mit Alkohol im Soxhlet oder im BESSONschen Kölbchen extrahiert und die Fettsäurebestimmung im Rückstand des alkoholischen Extraktes vorgenommen. Bei direkter Behandlung der Seife hält der Ton durch Adsorption stets erhebliche Mengen Seife bzw. Fettsäure zurück. Noch genauer wird die Bestimmung, wenn man die tonhaltige Seife mit schwach alkalischem Alkohol auskocht und dann den Rückstand noch längere Zeit extrahiert. Über die Ausführung der chemischen Betriebskontrolle in Seifenfabriken vgl. F. GOLDSCHMIDT (Seifenfabrikant 40, 213 [1920]).

Einen Apparat zur quantitativen Messung des Schaumvermögens einer Seife hat STIEPEL angegeben (*Seifens.* 1914, Nr. 13, Deutsche Waschmittelfabrikation von DEITE, 154). Eine praktische Vorrichtung zur Untersuchung der Waschkraft wurde von SCHIEWE und STIEPEL (Seifenfabrikant 36, 737, 754 [1916]) beschrieben.

Wirtschaftliches über die deutsche Seifenindustrie. In der Seifenindustrie hat sich der Kleinbetrieb bis in die neueste Zeit hinein erhalten, wenn schon seine Lebensfähigkeit seit Ende des 19. Jahrhunderts sehr zurückgegangen ist. Im letzten Jahre vor dem Weltkrieg bestanden in Deutschland noch immer 900–1000 Betriebe, welche zusammen eine Fettmenge von rund 220 000 t jährlich auf Seife und fetthaltige Waschmittel verarbeiteten. Die bei weitem größte Anzahl dieser Betriebe besaß nur eine sehr geringe Kapazität. Mehr als 600 Betriebe verarbeiteten im Jahre unter 150 t Fett, und unter diesen blieben wiederum mehr als 400 Betriebe unter einer jährlichen Fettverarbeitung von 60 t zurück. Mittelgroße Betriebe, deren Verarbeitung 1000–2000 t betrug, bestanden etwa 30. Wirkliche Großbetriebe, welche im Jahre etwa 5000 t Fett und darüber verarbeiteten, waren im ganzen 5 vorhanden. Der größte vorhandene Betrieb verarbeitete jährlich etwa 10 000 t Fett.

Das wirtschaftliche Gedeihen der deutschen Seifenerzeugung war vor dem Kriege infolge Überproduktion und vielfach unzulänglicher kaufmännischer und technischer Organisation durchschnittlich wenig befriedigend. Während des Krieges fand unter staatlicher Kontrolle eine organisatorische Zusammenfassung der Industrie in einem Zwangssyndikat, der SEIFENHERSTELLUNGS- UND VERTRIEBSGESELLSCHAFT, statt. Die einzelnen Betriebe wurden mit Rücksicht auf die Rohstoffknappheit kontingentiert und die Fabrikation nach Möglichkeit rationalisiert. Hergestellt wurden während der Kriegsjahre lediglich hochgestreckte Fabrikate, nämlich das 4½–5%ige K.-A.-Seifenpulver und die tonhaltige K.-A.-Seife, deren Fettsäuregehalt anfangs 20%, dann 16% und schließlich wieder 25% betrug. Die monatliche Fettverarbeitung des Zwangssyndikats betrug anfangs 1500 t Fett und ging dann im Jahre 1918 auf 1000 t Fett monatlich herunter. Nach Aufhebung der Blockade im Sommer 1919 wurde eine monatliche Fettverarbeitung von 5000 t erreicht, und man konnte nunmehr wieder zur Herstellung von 60–62%iger Kernseife und von pilierter ungefüllter Toiletteseife übergehen.

Durch die Errichtung des Zwangssyndikats ist es gelungen, den Fortbestand der Industrie über die Kriegsjahre hinweg zu sichern. Bei dem Ende 1920 einsetzenden Abbau der gebundenen Wirtschaft zeigte es sich allerdings, daß lediglich äußerer Zwang, nicht aber ein spontaner Organisationswille die Industrie während der Kriegsjahre zusammengehalten hatte. Der volkswirtschaftlich unumgänglich notwendige Konzentrationsprozeß wird sich daher in den nächsten Jahren unter dem Einfluß der freien Konkurrenz vollziehen müssen. Das Fehlen einer festen Organisation wird insbesondere den Kampf gegen die überwältigend starke Konkurrenz der großen ausländischen Konzerne sehr erschweren.

In England hat sich abweichend von den deutschen Verhältnissen der Großbetrieb in der Seifenindustrie während der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts siegreich durchgesetzt, und es hat sich durch Fusionen der größten Firmen unter Führung der Firma LEVER BRS. ein Konzern von riesiger Kapitalkraft gebildet, welcher nicht nur die englische Seifenindustrie beherrscht, sondern seine Einflusssphäre über den größten Teil der wichtigeren Industrielländer ausgedehnt hat. Das Kapital von LEVER BRS. betrug im Mai 1920 weniger als 130 Millionen £. Die englische Seifenindustrie verdankt ihre große Entwicklung hauptsächlich einer zielbewußten großkaufmännischen Leitung, ferner aber der Spezialisierung und Typisierung ihrer Fabrikate. Die deutsche Seifenindustrie hat im Gegensatz dazu vor dem Krieg unzählige Spezialitäten von größter Mannigfaltigkeit der Qualität und Aufmachung hergestellt. Eine Vereinheitlichung erfolgte erst durch die zwangsmäßige Syndizierung.

Die Fabrikatmenge, welche von der deutschen Seifenindustrie hergestellt wurde, ist von KREBITZ (*Seifens.* 1911) auf rund 672 000 t jährlich geschätzt worden. Hiervon entfielen schätzungsweise 10% auf Toilette und Spezialseifen, 45% auf Waschseife in fester Form, 30% auf Schmierseife und 15% auf Seifenpulver. Der Außenhandel in Seife spielte eine verhältnismäßig untergeordnete Rolle. Nur ein kleiner Teil der gesamten Produktion wurde ausgeführt.

Die ausgeführte Menge wurde teilweise kompensiert durch die eingeführten Seifenmengen, welche zu einem erheblichen Teil ihres Wertes aus feineren Toiletteseifen (Luxuseifen) französischer und englischer Herkunft bestanden. Im ersten Halbjahr 1914, welches als letzte normale Wirtschaftsperiode zugrundegelegt werden kann, wies die Außenhandelsstatistik folgende Zahlen auf:

	Einfuhr in dz	Ausfuhr in dz
Schmierseife, flüssige Waschmittel, Türkischrotöl, Kreolin u. s. w.	3548	28266
Feste Seife, Fettlaugenmehl u. s. w.	3658	5451
Seife zum Gebrauch geformt	2256	22607

Die Aufstellung zeigt, daß die Ausfuhr sich in der Größenordnung von 1–2% der Gesamtproduktion bewegte.

Für die Preisbildung der Seifen war im wesentlichen der Fettpreis bestimmend. Erst die nach dem Krieg eingetretene Wirtschaftslage bedingte auch einen steigenden Einfluß der Brennstoffpreise, Alkalienpreise und Arbeitslöhne. Nach RAU (Die Lage der Seifenindustrie vor dem Krieg, Seifenfabrikant 1918, 69) betrugen die Preise pro 100 kg in den letzten Jahren vor dem Krieg:

	1909	1910	1911	1912	1913	1914
Für Kernseife	47,—	53,10	53,10	52,70	53,80	55,—
„ Schmierseife	27,50	32,45	32,65	31,90	31,—	30,40
„ Kernseifenfette	56,45	70,40	69,60	66,—	71,—	67,50
„ Schmierseifenöle	46,—	55,—	59,—	54,—	54,—	45,—

Diesen Zahlen sind zur Illustrierung der eingetretenen wirtschaftlichen Verschiebung gegenüberzustellen die Preise, welche durch die Verordnung des Reichswirtschaftsministeriums vom 12. Mai 1920 als Seifenhöchstpreise festgesetzt wurden. Diese betrugen für Kernseife 3333,33 M. pro 100 kg, für Schmierseife 2300 M. pro 100 kg. Zugrunde liegt diesen Preisen ein Kalkulationspreis von 2500 M. für 100 kg Fett. Während der Seifenpreis vor dem Krieg erheblich unter dem Fettpreis lag, liegt er jetzt für Kernseife erheblich darüber. (Über die neueste wirtschaftliche Entwicklung vgl. E. SCHULTE, Seifenfabrikant 40, 41 [1920], ferner F. GOLDSCHMIDT, Z. d. Deutsch. Öl-u. Fett-Ind. 41, 8, 531 [1921]).

¹ Über die Konzernbildung in der englischen Seifenindustrie vgl. „The Chemical Age“ 4, 178 [1921].

Literatur: DEITE, Deutsche Waschmittelfabrikation, Berlin 1920. — C. FRANCHI, Saponi da Toiletta, Milano 1915. — G. H. HURST und W. H. SIMMONS, Textile soaps and oils, London 1914. — E. MARAZZA, L'Industria Saponiera, Milano 1907. — F. MERKLEN, Die Kernseifen vom Standpunkt der physikalischen Chemie, Deutsch von F. GOLDSCHMIDT, Halle 1907. — MORIDE-VARENNE, *Traité pratique de Savonnerie*, Paris 1909. — V. SCANSETTI, L'Industria dei Saponi, Milano 1915. — J. SCHAAL, Die moderne Toiletteseifenfabrikation, Augsburg 1913. — W. SCHRAUTH, Die medikamentösen Seifen, Berlin 1914; Handbuch der Seifenfabrikation, 5. Aufl., Berlin 1921. — Seifenindustrie-kalender, Jahrbuch des Verbandes der Seifenfabrikanten Deutschlands, Leipzig. — L. UBELOHDE und F. GOLDSCHMIDT, Handbuch der Öle und Fette, Bd. III, Leipzig 1911. — Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands, Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Ölen etc. Berlin 1910. — Adreßbuch der Seifen- und Parfümeriefabriken in Deutschland, Österreich-Ungarn und der Schweiz, Leipzig. — Zeitschriften: Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie (neue Folge des Seifenfabrikanten). — *Seifens.* — Die Öl- und Fettindustrie, Wien. — Chemische Umschau auf dem Gebiet der Fette, Öle, Wachse und Harze. — Die Seife, Wien. — Les Matières Grasses, Paris. — L'Industria Saponiera, Mailand. — Soap Gazette and Perfumer, New York. — Ölien en Vetten, Amsterdam.

Franz Goldschmidt.

Seigerungen. Unter Seigerung versteht man gewöhnlich die beim Erstarren von Legierungen infolge der Entstehung von Krystallen verschiedenen spezifischen Gewichts häufig eintretende teilweise Entmischung. In manchen Fällen ist diese Entmischung in Schnitten durch die erstarrte Legierung schon mit bloßem Auge erkennbar; im übrigen ist sie nachzuweisen durch Gefügeuntersuchungen sowie durch Entnahme und Analyse von Spänen an den verschiedenen Stellen. Der bekannteste Fall ist der der Entmischung von Legierungen aus Blei mit Antimon; in einer Schmelze aus diesen beiden Metallen, die Blei im Überschuß enthält, steigen die sich zuerst bildenden leichteren Antimonkrystalle nach oben. Bekannt ist ferner die Seigerung in Stahlblöcken, in denen Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel sich in der Mittelachse des Blockes im oberen Teil sammeln; die Seigerung liegt also hier um den Lunker herum (s. Bd. IV, 414). Infolge der verschiedenen Festigkeitseigenschaften der durch die Seigerung entstehenden, verschiedenartig zusammengesetzten Zonen wird diese den damit behafteten Stücken unter Umständen sehr gefährlich; ferner kommen häufig durch ihr Auftreten Differenzen in den Analyseergebnissen zustande. Nach neueren Forschungen (vgl. OBERHOFFER, *St. u. E.* 1920, Heft 21 und 26, 705 ff.) muß man neben der so zu charakterisierenden Seigerung noch andere Arten unterscheiden. Bei der Erstarrung von Legierungen, die Mischkrystalle bilden (s. Legierungen, Bd. VII, 528), entstehen bekanntlich verschieden *konz.* Zonen, die sich erst bei der weiteren Erstarrung ausgleichen. Geht dieser Ausgleich, was häufig der Fall ist, nur unvollkommen vor sich, so bestehen in der festen Legierung Zonen verschiedener Zusammensetzung, unter Umständen von mikroskopisch kleiner Größe, die sich aber doch, insbesondere wenn das Material durch Walzen, Schmieden u. s. w. gereckt wird, in einer Differenzierung der mechanischen Eigenschaften bemerkbar machen können. Auch diese Art der Seigerung, die Krystallseigerung, ist besonders von Bedeutung beim Stahl, in dem außerdem noch kleine Seigerungsflecke (von Phosphor) an den auftretenden Gasblasen sich bilden.

Zur Verhütung der groben Blockseigerung dient häufig eine schnelle Abkühlung; ferner läßt sich unter Umständen durch eine geeignete Zusammensetzung die Seigerung hintanhaltend, wie dies z. B. bei dem Lagerweißmetall durch den Zusatz einer kleinen Menge Kupfer geschieht (s. Lagermetalle, Bd. VII, 513).

Ausgenutzt wird die Seigerung beim Pattinsonieren, dem Entsilbern des Werkbleies. Bei der Erstarrung des eine gewisse Menge Silber enthaltenden Bleies scheiden sich zunächst Krystalle aus reinem Blei ab, die sich am Boden absetzen, während die verbleibende Mutterlauge sich an Silber anreichert und von den Krystallen getrennt wird. Ist diese Anreicherung genügend weit getrieben, so wird die hochsilberhaltige Mutterlauge auch zum Erstarren gebracht und das Silber abgetrieben (s. Silber, Bd. X, 448).

E. H. Schulz.

Seignettesalz s. Weinsäure.

Selen, *Se*, Atomgewicht 79,2, bildet mit Schwefel und Tellur eine natürliche Triade, völlig ähnlich der des Chlors, Broms und Jods. Am deutlichsten kommt diese Beziehung der Elemente in ihren Atomgewichten zum Ausdruck:

<i>Cl</i> 35,46	<i>Br</i> 79,92	<i>I</i> 126,92
<i>S</i> 32,06	<i>Se</i> 79,2	<i>Te</i> 127,5

Die erste Triade hat in der siebenten Gruppe des periodischen Systems ihren Platz, die zweite in der achten.

Die Dampfdichte des Selen entspricht bei 900–1800° Se_2 -Molekülen, in Diphenyl oder Anthrachinon Se_8 -Molekülen. In Jod wird es bis zu Se_2 -Molekülen dissoziiert, in konzentrierteren Quecksilberchloridlösungen zu Se_8 -, in verdünnteren zu Se_4 -Molekülen.

Selen existiert gleich dem verwandten Schwefel in mehreren Modifikationen. Man unterscheidet nach A. P. SAUNDERS (*J. Phys. Ch.* 4, 423 [1900]), der im wesentlichen E. MITSCHERLICH folgt, 5 gut charakterisierte Formen, von denen 3 als „flüssig“ zusammengefaßt und als glasig, amorph und kolloidal unterschieden werden, während die beiden anderen kristallisiert sind und als rote bzw. graue (metallische) Form bezeichnet werden.

1. Glasiges Selen ist eine siegellackartige, glasige Masse von schwarzglänzendem Aussehen, in dünner Schicht im durchfallenden Licht rubinrot erscheinend. Es zeigt muscheligen Bruch, gibt roten Strich und läßt sich leicht zu einem grauen Pulver zerreiben, das bei sehr feiner Verteilung rot wird und dann nicht mehr von dem roten Pulver der amorphen Form zu unterscheiden ist. Unter starkem Druck wird dieses Pulver wieder grau und metallglänzend, indem es sich zusammenballt; D_4 4,278. Zwischen 40 und 50° erweicht dieses Selen; bei 125–130° wird es viscos und halbflüssig, bei höherer Temperatur völlig flüssig. Beim Abkühlen bleibt es dann lange weich und läßt sich wie Siegellack zu Fäden ziehen. Es ist ein schlechter Wärmeleiter, wird beim Reiben negativ elektrisch, aber weniger als Schwefel, durch Radiumstrahlen positiv elektrisch. Es leitet den elektrischen Strom nicht. In Schwefelkohlenstoff ist es löslich. Die glasige Modifikation bildet sich stets beim Abkühlen von geschmolzenem Selen (nur bei sehr langsamem Abkühlen kann auch die metallische Form entstehen). Bei nicht zu langsamem Erkalten oder beim Ausgießen des geschmolzenen Produkts in Wasser ist auch unlösliches Selen beigemengt.

2. Amorphes Selen, scharlachrotes Pulver, an Händen und Papier haftend; wird bei 40 bis 50° weich, ballt sich zusammen und färbt sich dunkler. Beim Abkühlen wird es wieder hart und bröcklig und zeigt dann die Eigenschaften der glasigen Modifikation; D_4 4,28. Das amorphe Selen ist gleichfalls in Schwefelkohlenstoff löslich, bei 20° etwa 1:1375; bei längerer Berührung mit dem Lösungsmittel wird es dunkler, kompakter und weniger löslich (1:3746). Diese Modifikation hat also im wesentlichen dieselben Eigenschaften wie die vorbeschriebene; vielleicht unterscheidet sie sich von ihr nur durch eine geringere Molekularaggregation. Sie entsteht stets, wenn Selen aus einer Lösung gefällt wird, so aus Kaliumcyanidlösung durch Säuren, aus Selendioxydlösung durch Schwefeldioxyd, aus konz. Schwefelsäure durch Wasser.

3. Kolloidales Selen erhält man als rotes Hydrosol durch vorsichtige Reduktion sehr verdünnter Selendioxydlösung mit Schwefeldioxyd (H. SCHULZE, *J. pr. Ch.* [2] 32, 390 [1885]; W. BILTZ, *B.* 37, 1097 [1904]), Hydrazin oder Hydroxylamin (A. GUTBIER, *Z. anorg. Ch.* 32, 106 [1902]; F. HEINRICH, *Kolloid. Beih.* 4, 413), als blaue, in der Aufsicht rote Flüssigkeit durch elektrische Zerstäubung (E. MÜLLER und B. NOWAKOWSKI, *B.* 38, 3779 [1905]; A. GUTBIER und G. L. WEISE, *B.* 52, 1374 [1919]; J. MEYER, *Z. Elektrochem.* 25, 80 [1919]). 1 Tl. Selen färbt noch 10000 Tl. Wasser rotgelb. Die Lösungen scheiden allmählich das Element ab. Über Ausfrieren des Selenhydrosols s. A. GUTBIER und F. FLURY, *B.* 41, 4259 [1908]. Kolloidales Selen in organischen Lösungsmitteln wie Glycerin gewinnt L. SARASON (*D. R. P.* 216825; vgl. auch A. POCHETTINO, *Atti della reale Accademia dei lincei [Rendiconti]* [5] 20, 1, 428 [1911]). Beim Schmelzen von Selen mit Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Phenol, Diphenylamin geht Selen in kolloidaler Form in die Schmelze, die nach dem Erstarren als rot reflektierende, in der Durchsicht blaue Masse erscheint. In fester Form bildet kolloidales Selen, mit protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium stabilisiert, tiefrote, glänzende Lamellen (C. PAAL und C. KOCH, *B.* 38, 526 [1903]; Bd. VII, 140), die negativ elektrisch geladen sind (Bd. VII, 129), lange haltbar, in Wasser mit leuchtend roter Farbe leicht löslich. Auch Heyden (*D. R. P.* 164 664) stellt mit Eiweißkörpern beständige, bis 95% kolloidales Selen enthaltende Präparate her. Schließlich dient auch Gummi-arabicum zur Stabilisierung (Bd. IV, 542).

4. Rotes kristallinisches Selen. Sowohl fein verteiltes wie glasiges Selen kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff in 2 monoklinen Formen (E. MITSCHERLICH, *J.* 1856, 314; W. MUTHMANN, *Z. f. Kristallogr.* 17, 354 [1889]), u. zw. in durchsichtigen, roten, stark glänzenden Blättchen (A. P. SAUNDERS, *J. Phys. Ch.* 4, 423 [1900]). Die zweite Modifikation hat metallischen Glanz; D_4 4,44. Die erste Form geht bei 110–120° in die zweite, bei 125–130° in metallisches Selen über. *Schmelzp.* 170–180°; Härte nach der MOHSSchen Skala 2,0. Ist in Schwefelkohlenstoff völlig mit roter Farbe löslich.

5. Graues krystallinisches oder metallisches Selen. Bleigrau bis schwarz, hexagonal rhomboedrisch, isomorph mit Tellur. Gibt beim Zerreiben zunächst ein schwarzes, dann ein rotes Pulver; *D*; 4,78; Härte nach MOHS 2,0. *Schmelzp.* 217°, bei 250° völlig flüssig; erstarrt bei raschem Erkalten glasig. Leitet die Elektrizität, erzeugt in Berührung mit Metallen Thermoelektrizität. Die Substanz ist völlig unlöslich in kaltem Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Chloroform. Sie entsteht aus amorphem Selen beim Erhitzen auf 80–217° unter Wärmeentwicklung, die oberhalb 95° recht stark ist (CH. FABRE, *C. r.* **103**, 53 [1886]; SAUNDERS, a. a. O.; E. PETERSEN, *Z. phys. Ch.* **8**, 613 [1891]), aus rotem krystallinischem Selen bei 144°, durch Erhitzen von amorphem Selen mit Anilin oder Chinolin auf 230°, durch Sublimation von amorphem Selen.

Das graue krystallinische Selen ist noch ein Gemisch zweier Formen, von denen die eine mattgrau ist und roten Schimmer zeigt, aus runden Körnchen besteht und einheitlich ist. Sie wird bei relativ niedriger Temperatur hergestellt, während die andere durch längeres Erhitzen auf 200–210° gewonnen wird. Letztere sieht hellgrau aus und bildet ein verflochtenes Netzwerk länglicher Krystalle. Sie enthält stets die andere Form beigemischt und kann von dieser nicht getrennt werden. Das Verhalten dieser beiden Formen gegen den elektrischen Strom ist grundverschieden. Die dunklere Form zeigt bei Temperaturerhöhung Abnahme des Widerstandes (wie Kohle), die hellere Zunahme (wie Metalle).

Nach E. PETERSEN (*Z. phys. Ch.* **8**, 615 [1891]) entspricht das in Schwefelkohlenstoff unlösliche krystallinische Selen dem rhombischen Schwefel, das monokline Selen dem monoklinen Schwefel, das amorphe rote dem amorphen unlöslichen Schwefel und vielleicht das glasige Selen dem plastischen Schwefel.

Selen siedet unter 760 mm Druck bei 664–666° (L. TROOST, *C. r.* **94**, 1508 [1882]), im Vakuum des Kathodenlichts bei etwa 300° (F. KRAFFT und L. MERZ, *B.* **36**, 4344 [1903]; vgl. *B.* **36**, 1690 [1903]). Der Dampf ist dunkler gefärbt als der des Chlors, aber heller als der des Schwefels. Überhitzter Selendampf zeigt blaue Fluoreszenz. Über das Spektrum des Selens s. G. SALET, *C. r.* **73**, 742 [1871]; G. BERNDT, *Ann. Phys.* [4] **12**, 1115 [1903]; A. DE GRAMONT, *C. r.* **120**, 778 [1895]; **127**, 866 [1898]; D. GERNEZ, *C. r.* **74**, 1190 [1872]; J. C. MC SENNAN und J. F. T. JOUNG, *Phil. Mag.* [6] **36**, 450 [1918].

Die wichtigste physikalische Eigenschaft des metallischen Selens ist die Erhöhung seines elektrischen Leitvermögens bei Belichtung. Das ungewein oft untersuchte Phänomen setzt der exakten Forschung größte Schwierigkeiten entgegen, die darin begründet sind, daß alle geprüften Selenpräparate Gemische mehrerer Modifikationen darstellen, die sich bei der Belichtung verschieden verhalten. Auch Lampenlicht, sowie Kerzenlicht, das durch gefärbte Gläser gegangen ist, ruft die Erscheinung hervor (W. SMITH, *B.* **6**, 204 [1873]). Von den Spektralfarben wirken die aktinischen am schwächsten, die roten und ultraroten am stärksten (s. SALE, *Proc. R. Soc.* **21**, 283 [1873]). Doch kann auf die viel behandelte Abhängigkeit der Empfindlichkeit des Selens von der Wellenlänge des Lichtes hier nicht näher eingegangen werden. Durch Röntgenstrahlen wird der Widerstand in der gleichen Weise wie durch Lichtstrahlen verändert (PERREAU, *C. r.* **129**, 956 [1899]). Selenpräparate von hoher Lichtempfindlichkeit zeigen gewöhnlich auch hohen Widerstand, was für technische Zwecke von Übel ist, da man hier Präparate benötigt, die bei möglichst niedrigem Dunkelwiderstand hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen. Es vergeht eine gewisse Zeit, bis bei Belichtung der Widerstand sein Minimum und bei Verdunklung sein Maximum erreicht hat („Trägheit“ des Selens, unterschieden als Belichtungs- und Verdunklungsträgheit) (M. COSTE, *C. r.* **141**, 715 [1905]). Man unterscheidet weiter eine „harte“ Form des metallischen Selens, die bei relativ raschem Abkühlen entsteht und durch schwache Belichtung wenig beeinflusst wird, und eine „weiche“ Form, die durch längeres Erhitzen auf 200° gebildet wird, auch für schwache Lichteindrücke empfänglich ist, aber bei starker Belichtung nicht proportional anspricht (s. auch S. 394) (R. MARC, *Z. anorg. Ch.* **50**, 446 [1906]). Weitere Literatur: M. COSTE, *C. r.* **141**, 715 [1905]; CH. REIS, *Phys. Z.* **9**, 164 [1908]; **12**, 480 [1911]; P. J. NICHOLSON, *Phys. Z.* **14**, 1210, 1213 [1913]; G. W. WHITE, *Phil. Mag.* [6] **27**, 370 [1914]; A. M. TYN-DALL und G. W. WHITE, *Phys. Z.* **15**, 154 [1914]. Es sind viele Hypothesen aufgestellt

worden, um die Vorgänge im belichteten Selen zu deuten. Sie sind wohl elektro-nischer Natur.

In chemischer Beziehung sei erwähnt, daß sich Selen direkt mit Sauerstoff und den Halogenen verbindet. Beim Erhitzen im Sauerstoffstrom geht es in Selendioxyd über, indem es mit glänzend blauer Flamme verbrennt. Selendioxyd entsteht auch bei der Oxydation des Elements mit Salpetersäure, während Schmelzen mit Natriumsuperoxyd Natriumselenat Na_2SeO_4 liefert (P. L. BLUMENTHAL, *Sil.* [4] 35, 93). In 66grädiger Schwefelsäure löst sich Selen mit grüner Farbe zu Selenosulfid $SeSO_3$, in höher konzentrierter farblos, weil es dann (unter Schwefeldioxydentwicklung) zu Selendioxyd oxydiert wird. Hat die Säure nur 84,5% H_2SO_4 , entsprechend dem Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$, so verliert sie ihr Lösungsvermögen für Selen (S. LITTMANN, *Z. angew. Ch.* 19, 1039 [1906]). Von Kaliumcyanidlösung wird amorphes Selen leicht unter Bildung von Selenkaliumcyanid $KSeCN$ aufgenommen. Bei Zusatz einer Säure zu der farblosen Lösung zerfällt der freiwerdende Selencyanwasserstoff sofort in Cyanwasserstoff und Selen. In organischen Verbindungen vermag Selen oft den Schwefel zu vertreten. Es wirkt als Katalysatorgift auf das bei der Schwefeltrioxydfabrikation benutzte Platin (Bd. VI, 671; VII, 198).

Nur wenige **Verbindungen** des Selen haben technische Bedeutung:

Selendioxyd, SeO_2 , krystallisiert in farblosen Nadeln, deren Dampf stechenden Geruch zeigt. *Schmelzpt.* 340°; $D^{15,3}$ 3,9538. Substanz ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol. Wird durch viele Reduktionsmittel wieder in Selen übergeführt, z. B. durch Phenylhydrazin (A. KLAGES, *Ch. Ztg.* 22, 49 [1898]). Selendioxyd entsteht besonders glatt, wenn man Selendampf, mit Luft innigst gemischt, über eine indifferente Schicht leitet (W. D. TREADWELL und E. FRÄNKEL, *D. R. P.* 279 005) oder durch Oxydation von Selen mit Salpetersäure oder Königswasser. Bei letzterem Verfahren erhitzt man so stark, daß Salpetersäure und Salzsäure völlig verdampfen und das Selendioxyd schließlich zur Sublimation gelangt. Man kann aber aus der eingedampften Flüssigkeit auch das Hydrat des Selendioxyds auskrystallisieren lassen.

Das Hydrat, H_2SeO_3 , krystallisiert in großen, salpeterähnlichen, hexagonalen Krystallen, $D^{15,3}$ 3,0066, die an trockener Luft verwittern, an feuchter Wasser aufnehmen. *Spez. Gew.* und Prozentgehalt wässriger Lösungen s. M. E. DIEMER und V. LENHER, *J. phys. Ch.* 13, 505 [1909]. Ist in Wasser sehr leicht löslich, wird durch Reduktionsmittel, wie Schwefeldioxyd, Sulfite, Glucose, Oxalsäure, Formaldehyd, Ameisensäure, zu Selen reduziert, durch Permanganat und Chlorwasser zu Selenensäure oxydiert, ebenso durch Wasserstoffsuperoxyd und Natriumsuperoxyd (J. MEYER und K. HEIDER, *B.* 48, 1154 [1915]).

Das neutrale Natriumsalz, Na_2SeO_3 , wahrscheinlich asymmetrisch konstituiert, krystallisiert in kleinen, anscheinend tetragonalen Säulen, mit 5 H_2O in kleinen Nadeln oder großen 4seitigen Säulen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich (L. F. NILSON, *Bl.* [2] 21, 253 [1874]). Es reagiert alkalisch und schmeckt rein salzig. Man erhält es am besten durch Eindampfen von seleniger Säure mit der berechneten Menge Sodalösung oder Natronlauge. Es entsteht auch durch Erhitzen von Selendioxyd mit Kochsalz (C. A. CAMERON und J. MARALLAN, *Ch. N.* 59, 258 [1889]).

Das Salz ist sehr giftig, schon in Dosen von 3 mg auf 1 kg Körpergewicht C. CHALRIÉ und L. LAPICQUE, *C. r.* 110, 152 [1890]; F. CZAPEK und J. WEIL, *Ch. Ztrbl.*, 1893, II, 1089). Auf die Haut gebracht, erzeugen Lösungen von seleniger Säure Vergiftungserscheinungen, verbunden mit starken Schmerzen (L. MARINO, *Atti della Reale Accademia dei Lincei [Rendiconti]* [5] 17, I, 858; *G.* 38, II, 545 [1908]).

Geschichtliches. Selen wurde 1817 von BERZELIUS im Bleikammerschlamm der Grips-holmer Schwefelsäurefabrik aufgefunden und nach *σελήνη*, Mond, benannt, weil es ein steter Begleiter des Tellurs (von tellus, Erde) ist. Die charakteristischste Eigenschaft des Elements, seine elektrische Leitfähigkeit bei Belichtung zu vergrößern, wurde zuerst von HITTORF (*P. A.* 84, 214) 1851 beobachtet. Die Fähigkeit des Selens und seiner Verbindungen, Glas zu färben, wurde 1891 von WALZ entdeckt.

Vorkommen. Selen kommt in freier Form im Riolith vor, von veränderlichen Mengen Selenschwefel, -cadmium und -eisen begleitet. Der vulkanische Schwefel, z. B. von der Liparischen Insel Volcano, sowie der Schwefel der Solfataren von Neapel enthalten häufig das verwandte Element. Die Selenglanze entsprechen den analogen Schwefelverbindungen, mit denen sie isomorph sind. Es sind seltene Mineralien: Selenblei oder Clausmannit, im Harz und in Argentinien vorkommend, Selen Silber oder Naumannit im Harz, Selenquecksilber oder Tiemannit, Selenkupfer, Cu_2Se oder Berzelianit. In Argentinien (La Plata) findet sich Selen zusammen mit Blei und Kupfer als Zorit ziemlich reichlich, bis 31 % Selen enthaltend (15 % Cu , 41 % Pb , 6 % Fe , 1,66 % Ag , 4,5 % $Al_2O_3 + SiO_2$). Eukairit ist $(Cu, Ag)_2Se$, Crookesit $(Cu, Tl, Ag)_2Se$. Über Vorkommen von Selengold s. Bd. VI, 292, 293. In Form von Seleniten beobachtet man Selen als Kupferselenit (Chalkomenit) bei Mendoza in Argentinien, Bleiselenit (Molybdomenit) und Kobaltselenit (Kobaltomenit).

In kleiner Menge wird Selen vielfach in Schwefelkiesen angetroffen, so im Faluner Schwefelkies, im Kies von Graslitz und Luckawitz in Böhmen, in französischen Kiesen (z. B. von Theux), in belgischen Kiesen (Oneux), spanischen Kiesen (Rio Tinto). Bei Verarbeitung der Kiese zur Schwefelsäurefabrikation geht das Selen in den Bleikammerschlamm und die Kammersäure über, die bis 7,8 % enthalten können. Viele Kupferkiese (z. B. von Rammelsberg bei Goslar) der Mansfelder Kupferschiefer enthalten Selen, das sich im Flugstaube der Röstöfen ansammelt. Der Flugstaub aus den Öfen der Mansfelder Entsilberungswerke hat etwa 9 % Selen. Schließlich findet sich Selen im Anodenschlamm der Kupferraffinerien, zusammen mit Tellur und Edelmetallen (Silber, Gold). Der Selengehalt schwankt von Spuren bis zu 1 %.

Gewinnung. Die wichtigste Quelle des Selens ist der Bleikammerschlamm. Aber auch aus Flugstaub und Anodenschlamm gewinnt man nennenswerte Mengen, während die Isolierung aus Mineralien und Kammersäure weniger wichtig ist.

1. Darstellung aus Bleikammerschlamm. Über das Verhalten des Selens im Schwefelsäurebetriebe s. die ausführliche Arbeit von S. LITTMANN, *Z. angew. Ch.* 19, 1039 [1906]. Die wichtigste Isolierungsmethode beruht auf der Überführung des Selens in Selenkaliumcyanid, das in Wasser leicht löslich ist. Man digeriert den Schlamm bei 80–100° mit ziemlich konz. Kaliumcyanidlösung, bis seine rote Farbe eben in Grau übergegangen ist, filtriert und wäscht den Rückstand mit kochendem Wasser nach, bis eine Probe des Filtrats beim Ansäuern keine rote Opaleszenz mehr zeigt. Beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure fällt das Selen in roten Flocken aus, während anwesender Schwefel als Rhodanwasserstoff gelöst bleibt (O. PETERSON, *B. 6*, 1466 [1873]). Oxydationsverfahren, z. B. mit Königswasser von BERZELIUS angegeben (LIEBE, *A. Ph.* 151, 150 [1860]), Verschmelzen mit Salpeter und Pottasche (F. WÖHLER, *A.* 109, 375 [1859]), sind jetzt nicht mehr im Gebrauch.

Zur Anreicherung des Schlammes mit Selen soll man ihn mit Schwefelsäure mittlerer Konzentration unter Zusatz von Permanganat behandeln. Der Hauptbestandteil des Schlammes, das Bleisulfat, ist in solcher Säure unlöslich, während das Selen als Selensäure in Lösung geht (H. KOCH, *D. R. P.* 167457). Erhitzt man den Schlamm mit konz. Magnesiumchloridlösung, so entstehen als Umsetzungsprodukte Bleichlorid und Magnesiumsulfat, die bei Siedehitze gelöst werden, während das Selen im unlöslichen Teil zurückbleibt (H. HOF und B. RINK, *D. R. P.* 222389).

2. Darstellung aus Gloversäure. Diese enthält manchmal so viel Selen — sie kann bis 0,5 % aufnehmen —, daß sie blutrot gefärbt erscheint. Beim Verdünnen setzt sie einen roten Schlamm ab, der beispielsweise (bei Verwendung von Rio-Tinto-Kiesen) 12,60 % Selen, 76,33 % $PbSO_4$ enthält. Durch Destillation aus Tonretorten kann man aus dem Schlamm leicht, aber nur unter großen Verlusten, das Selen abtreiben. Zweckmäßiger ist es, den Schlamm mit *konz.* Schwefelsäure zu versetzen und nach mäßiger Verdünnung Natriumnitrat einzutragen. Der Gehalt der Säure an H_2SO_4 darf nicht unter 85 % sinken. Man leitet dann Dampf ein, bis die Säure etwa 30° *Bé.* zeigt, verjagt Stickoxyd durch einen Luftstrom, setzt zum Filtrat etwas Salzsäure und fällt das Selen durch Schwefeldioxyd aus. Es ballt sich bei gelindem Erwärmen zusammen und wird bei 105° getrocknet. Sein Gehalt beträgt 99 % (neben etwas Bleisulfat und Siliciumdioxyd) (S. LITTMANN, *Z. angew. Ch.* **19**, 1039 [1906]).

Verwendet man die Gloversäure zur Zersetzung des Kochsalzes in der Sodafabrikation, so verflüchtigt sich aus den Sulfatöfen mit dem Chlorwasserstoff alles Selen und scheidet sich in den vordersten Vorlagen als ziegelrote Schlammsschicht ab, die etwa 41–45 % von dem Element enthält. Behandelt man diesen Schlamm in wässriger Suspension längere Zeit mit Chlor, so geht das Selen zum größten Teil in selenige Säure, zum kleinen Teil auch in Selensäure über. Das Filtrat wird mit Salzsäure gekocht, um Selensäure zu seleniger Säure zu reduzieren, stark eingedampft und das Selen schließlich durch Schwefeldioxyd oder Bisulfit gefällt (P. KIENLEN, *Bl.* [2] **37**, 440 [1882]).

3. Darstellung aus dem Flugstaub von Schwefelkiesöfen. Dieser kann mehrere Prozent Selen enthalten (L. J. DORENFELDT, *Z. angew. Ch.* **23**, 591 [1910]). Die Isolierung erfolgt nach den angegebenen Verfahren.

4. Darstellung aus dem Anodenschlamm der Kupferraffination. Der Schlamm wird zunächst einer Röstung unterworfen und dann mit Schwefelsäure ausgelaugt, um Kupfer in Lösung zu bringen. Dann folgt eine Kupelierung, bei der Blei und Antimon verschlacken. Indem man unter Umkrücken und Einblasen von Luft öfters Sand und Kalk zuschlägt, bildet sich eine zweite Schlacke, die zwar noch verschiedene Beimengungen aufnimmt, das Selen aber noch bei den Edelmetallen läßt. Trägt man aber jetzt unter weiterer Luftzuführung Soda und Salpeter ein, so geht nunmehr auch das Selen als Natriumselenit in die Schlacke. Es wird durch Auslaugen mit Wasser in Lösung gebracht. Bei dem Prozeß begleitet das Tellur zum größten Teil das Selen, zum Teil (15–35 %) bleibt es beim Rückstande, welcher auf Silber und andere Edelmetalle verarbeitet wird. Eine rohe Trennung des Selens und Tellurs kann schon beim Auslaugen erfolgen, da das Selen rascher als das Schwefelmetall in Lösung geht.

Eine weitere Selenmenge kann man durch gründliches Waschen der Gase gewinnen, die den Kupelierungsöfen entströmen. Manche Fabriken haben zu diesem Zweck COTTRELL-Apparate (Bd. II, 644) aufgestellt. Das Wasser nimmt alles lösliche Selen auf; es wird mit der Lauge, die man durch Filtrieren des entstehenden Schlammes gewinnt, vereinigt und kann oftmalige Benutzung an Selen angereichert werden.

Ein drittes, wichtigeres Ausgangsmaterial ist der Flugstaub- und Filterpressenschlamm. Beim Rösten dieses Materials in gelinder Wärme erhält man Selendioxyd, das in geeigneten Kammern kondensiert wird, aber auch mit heißem Wasser in Lösung gebracht werden kann. Der unlösliche Selenanteil des Flugstaubs wird durch Oxydation auf nassem Wege wasserlöslich gemacht. Man befeuchtet den schon ausgelaugten Flugstaub mit *konz.* Schwefelsäure, trägt Natriumchlorat oder Chlorkalk vorsichtig in kleinen Mengen ein und dekantiert schließlich die klare Selenlösung ab.

Nur, wenn das Selen der erstgenannten Quelle, der Salpeterschlacke, entstammt, ist eine Trennung vom Tellur notwendig. In den anderen Fällen kann der Tellurgehalt vernachlässigt werden, und man kann aus den vereinigten Lösungen direkt das Selen durch Schwefeldioxyd ausfällen. Die Trennung erfolgt durch Zusatz von Schwefelsäure zu der Natriumselenit- und -telluritlösung; es fällt weißes Tellurdioxyd aus: $Na_2TeO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + TeO_2 + H_2O$, während selenige Säure gelöst bleibt. Die Fällung wird in einem verbleiten Gefäß vorgenommen. Man kocht unter Umrühren mit Luft und vermeidet einen Überschuß von Schwefelsäure, der das Tellurdioxyd wieder in Lösung bringen würde. Während man den Niederschlag auf elementares Tellur verarbeitet (s. Tellur), wird die Selenlösung mit Schwefeldioxyd zersetzt. Für diese Fällung ist es vorteilhaft, wenn die Flüssigkeit wenigstens 10 % freie Schwefelsäure enthält; auch ein Zusatz von Salzsäure ist zweckmäßig, sowie manchmal Einleiten des Schwefeldioxyds unter Druck. Die Schnelligkeit der Ausfällung ist sehr verschieden, je nach dem Selengehalt der Lösung und der Stärke des Schwefeldioxydstroms, der durch Verbrennen von Schwefel erzeugt wird. Man braucht 1–2 Tl. Schwefel für die Fällung von 1 Tl. Selen, also weit mehr, als die Theorie erfordert. Das als schwarze krümelige Masse ausgeschiedene Element wird in bleiernen Mulden im Trockenschrank getrocknet oder zu Kuchen oder Stangen eingeschmolzen (H. MERRIS und BINDER, *E. M.* **1918**, 443).

5. Darstellung aus Mineralien. Der argentinische Zorgit wird jetzt in ziemlicher Menge auf Selen verarbeitet. Das fein gepulverte Mineral wird mit Königswasser behandelt, um Selen in selenige Säure und Metalle in Chloride überzuführen. Man dampft die überschüssige Säure ab, fällt aus der sirupösen Lösung die Hauptmenge des Bleies als Bleichlorid, filtriert und fällt das Selen mit Schwefeldioxyd. Berzelianit wird (*Sched. P.* 16359 [1903]) gepulvert und längere Zeit mit *konz.* Schwefelsäure gekocht. Selen geht in Lösung und wird in üblicher Weise gefällt.

Zur Reinigung des auf die eine oder andere Weise gewonnenen Selens kann man es sublimieren oder durch Oxydation mit Salpetersäure als selenige Säure in Lösung bringen und erneut ausfällen (R. MARC, *Z. anorg. Ch.* **48**, 393 [1908]). Eventuell kann man das Selendioxyd noch durch Sublimation reinigen (L. F. NILSON, *B. 7*, 1719 [1874]; C. HUGOT, *A. ch.* [7] **21**, 34 [1900]), bevor man es reduziert. Auch durch Kochen mit *konz.* Schwefelsäure erhält man eine Selendioxydlösung, die bei der Reduktion ein reines Produkt liefert (E. DIVERS und M. SHIMOSE, *Ch. N.* **51**, 199 [1885]). Schließlich ist auch nochmaliges Lösen in Kaliumcyanidlösung und Wiederausfällen zweckmäßig. Bei dieser Reinigung geht nur wenig Tellur in die Lösung über, und diese geringe Menge bleibt beim Ansäuern gelöst (A. OPPENHEIM, *J. pr. Ch.* **81**, 308 [1860]). Das für physikalische Zwecke bestimmte Selen soll von allen Verunreinigungen (Schwefel, Quecksilber, Blei, Antimon, Wismut, Kupfer, Silber, Arsen, Selendioxyd, Siliciumdioxyd) sowie von Feuchtigkeit frei sein. Darstellung reinsten Selens s. R. TREFALL, *Proc. R. Soc.* **79**, A, 167 [1876]. Das gereinigte Selen wird im Dunkeln in einem gekühlten Luftstrom getrocknet und in luftdicht verschlossenen, dunkeln Gefäßen aufbewahrt.

Analytisches. Nachweis. Selen erkennt man an einem charakteristischen Rettichgeruch, den es bei der Verbrennung gibt. Es färbt gleich seinen Verbindungen die Flamme des Bunsenbrenners blau. In der Reduktionsflamme gibt es auf kaltem Porzellan einen roten, in der Oxydationsflamme einen weißen Belag, der mit rauchender Jodwasserstoffsäure braun, mit Ammonsulfid gelb bis orangefarben wird. Mit Borax liefert wenig Selen eine lichtrosa gefärbte Schmelze, die durch mehr Selen rotbraun, durch Borsäureanhydrid scharlachrot wird. Die Phosphorsalzperle wird grau, graphitähnlich (J. HOFFMANN, *Z. angew. Ch.* **19**, 1089 [1906]). Ferner dient zum Nachweis die grüne Färbung in *konz.* Schwefelsäure. Selenige Säure (noch 0,003 %) liefert beim Erwärmen ihrer schwefelsauren Lösung eine

Rosafärbung und bei Wasserzusatz einen schwachroten Niederschlag von Selen. In beiden Oxydationsstufen kann man noch 0,001% Selen durch Acetylen nachweisen, das erst starke Rotfärbung, dann einen Niederschlag von Selen erzeugt, u. zw. besonders schnell bei Gegenwart von etwas Salzsäure (A. JOUVE, *Bf.* [3] 25, 489 [1901]). Kodeinphosphat gibt noch mit 0,0001% seleniger Säure in konz. Schwefelsäure Grünfärbung (E. SCHMIDT, *A. Ph.* 252, 161 [1914]). Über Flammenreaktionen s. ferner H. B. WEISER und A. GARRISON, *J. phys. Ch.* 23, 478 [1920]), über spektralanalytischen Nachweis A. DE GRAMONT, *C. r.* 123, 778 [1895].

Quantitative Bestimmung. Man oxydiert das Material mit Salpetersäure zu seleniger Säure, dampft die überschüssige Salpetersäure weg oder macht sie durch Zusatz von Ammonchlorid unschädlich und fällt das Selen durch ein Reduktionsmittel aus. Zu dieser Reduktion sind außer Schwefeldioxyd besonders Hydrazinsulfat und Hydroxylaminchlorhydrat empfohlen worden (P. JANNASCH und M. MÜLLER, *B.* 31, 2388 [1899]; J. MEYER, *Z. anal. Ch.* 53, 145 [1914]; A. GUTBIER, *Z. anorg. Ch.* 54, 193 [1915]), ferner unterphosphorige und phosphorige Säure (GUTBIER, *Z. anorg. Ch.* 41, 448 [1904]). Kritik dieser Methoden s. GUTBIER, G. METZNER und J. LOHMANN, *Z. anorg. Ch.* 41, 291 [1904].

Zur Bestimmung der selenigen Säure dienen außerdem noch folgende Verfahren: a) Man gibt ihre Lösung zu angesäuerter Jodlösung und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat (F. A. GOOCH und A. W. PEIRCE, *Z. anorg. Ch.* 11, 249 [1896]). Kleinste Mengen seleniger Säure kann man durch colorimetrische Bestimmung des Jods abschätzen (J. MEYER und W. v. GARN, *Z. anal. Ch.* 53, 29 [1914]). b) Man oxydiert die selenige Säure mit n_{10} -Permanganatlösung zu Selensäure und titriert nach einiger Zeit dessen Überschuß mit n_{10} -Oxalsäure zurück (S. LITTMANN, *Z. angew. Ch.* 19, 1039 [1906]) oder entfärbt mit Oxalsäure unter Zusatz von Schwefelsäure und titriert deren Überschuß mit Permanganatlösung (F. A. GOOCH und C. E. CLEMONS, *Z. anorg. Ch.* 9, 360 [1895]; L. MARINO, *Z. anorg. Ch.* 65, 32 [1910]; G. 40, I, 210 [1910]). c) Ein drittes Verfahren s. K. FRIEDRICH, *Z. angew. Ch.* 15, 852 [1902].

Bestimmung von seleniger Säure in Gegenwart von Arsensäure: F. A. GOOCH und A. W. PEIRCE, *Z. anorg. Ch.* 11, 249 [1896], von seleniger Säure und Selensäure nebeneinander: J. F. NORRIS und H. FAY, *Am.* 18, 703 [1896]; vgl. J. T. NORTON JUN., *Z. anorg. Ch.* 20, 221 [1899].

Bestimmung von Selen in Schwefel und Kiesen: P. KLASON und H. MELLQUIST, *Z. angew. Ch.* 25, 514 [1912]; J. F. NORRIS und H. FAY, *Am.* 18, 703 [1896], in Legierungen und Mineralien: T. BAYLAY, *Soc.* 49, 735 [1886]; vgl. A. OPPENHEIM, *J. pr. Ch.* 71, 280 [1857]; H. ROSE, *Z. anal. Ch.* 1, 73 [1882], in organischen Verbindungen: A. H. PEARSON, *Z. anal. Ch.* 9, 271 [1870]; A. TABOURNY, *A. ch.* [8] 15, 54 [1903]; H. FRERICHS, *A. Ph.* 240, 65 [1902]; R. E. LYONS und F. L. SHINN, *Am. Soc.* 24, 1087 [1902].

Anwendung. Die Eigenschaft des Selens, bei Belichtung seinen elektrischen Widerstand zu vermindern, wird in zahlreichen Apparaten, die den verschiedensten Zwecken dienen, ausgenutzt. Zum Gebrauch wird das Element in die Form sog. Selenzellen oder Selenbrücken gebracht, deren erste W. SIEMENS (*P. A.* 156, 334 [1875]) dargestellt hat. GRAHAM BELL (*A. ch.* [5] 31, 399 [1880]), WEINBOLD (*El. Ztschr.* 1, 423 [1880]), W. BRONK und E. RUHMER (*Der Mechaniker* 9, 13, 41 [1901]), E. MERCADIER (*C. r.* 92, 789, 1407 [1881]), C. E. FRITTS (*Sil.* [3] 26, 465 [1883]), W. v. ULJANIN (*Ann. Phys.* 34, 241 [1888]), SH. BIDWELL (*Phil. Mag.* 11, 302 [1881]; *The Nature* 23, 58, 344, 563 [1881]; *Phil. Mag.* [5] 40, 1233 [1895]) u. a. konstruierten ähnliche Zellen. Man unterscheidet 2 Arten von Selenzellen. Die einen empfangen das Licht senkrecht zur Richtung, die anderen in der Richtung des Stroms. Zu den letzteren gehören die Konstruktionen von FRITTS und ULJANIN, zu den ersteren, die viel verbreiteter sind, die BIDWELLSche Zelle, die jetzt wohl am meisten benutzt wird. Eine Selenzelle besteht aus 2 0,2 mm dicken Platin- oder Kupferdrähten, die im Abstände von $\frac{3}{4}$ —1 mm mit $1\frac{1}{2}$ —2 mm Steigung spiralförmig auf ein 30 × 60 mm großes Täfelchen aus isolierendem Material (Talk, Porzellan, Glimmer) aufgewickelt sind, während ihre Enden zu 2 Polklemmen laufen. Der Zwischenraum zwischen den Drähten ist mit einer möglichst dünnen Schicht von Selen ausgefüllt, die also einen kurzen, aber sehr dicken Leiter zwischen den beiden Drähten darstellt. Der Gesamtwiderstand der Zelle ist verhältnismäßig klein. Er beträgt bei einer unbelichteten Zelle etwa 100 000 Ohm und sinkt z. B. bei Belichtung mit einer 25kerzigen 20 cm entfernten Kerze auf etwa 1000 Ohm. Die Empfindlichkeit der Zelle hängt in hohem Grade von der Behandlung des Selens durch Wärmeeinwirkung, schnelleres oder langsames Erkaltenlassen nach Überführung in die metallische Form u. s. w. ab, und kann durch Zusätze, z. B. von Silber (0,01—0,1%), erheblich gesteigert werden. Ein sehr geeignetes Material erhält man z. B., wenn man das amorphe Selen mit

Chinolin erhitzt, dann nach Zusatz von Silber mit dem Chinolin auf 200° erwärmt und schließlich den Abkühlungsprozeß sich auf 2–3 Tage erstrecken läßt (O. HANNACH, H. BÖCKER & CO., *D. R. P.* 304 261). Darstellung hochempfindlicher Zellen s. E. LASINSKI, *D. R. P.* 317 882; R. FÜRSTENAU, *D. R. P.* 317 456, 317 457; W. S. GRIPENBERG, *Phys. Z.* **11**, 132 [1910]; **13**, 686 [1912]; J. W. GILTAY, ebenda **11**, 419 [1910]; F. C. BROWN, ebenda **11**, 481 [1910]; Herstellung zweier genau gleichgestimmter Zellen: A. WEIGL, *D. R. P.* 268 713. Die Trägheit der Zellen kann durch geeignete Maßnahmen erheblich herabgemindert werden (P. JENISCH, *Elektrochem. Z.* **19**, 61 [1912]; B. GLATZEL, *Phys. Z.* **12**, 1169 [1911]; A. WEIGL, *D. R. P.* 269 017; R. FÜRSTENAU, *D. R. P.* 317 455, 317 458, 317 459; M. WERTHEIMER, *D. R. P.* 299 197; F. KÖHLER, *El. Ztschr.* **40**, 101).

Im Erfassen von Lichteindrücken und von Änderungen der Lichtintensität ist die Selenzelle unendlich empfindlicher als das menschliche Auge (E. E. FOURNIER D'ALBE, *Proc. R. Soc. A* **89**, 75 [1913]). Schaltet man eine Selenzelle in den Stromkreis eines Elektromagneten ein, der bei belichteter Zelle einen Anker anzieht, ihn aber losläßt, sobald die Leitfähigkeit beim Dunkelwerden geringer wird, so kann man die Ankerbewegung zum Einschalten eines Beleuchtungsstromkreises oder zum Öffnen eines Gasventils benutzen, also zur automatischen Beleuchtungseinschaltung bei Eintritt der Dunkelheit. Durch eine versteckt angebrachte Selenzelle kann man einen Alarmapparat betätigen, der die Anwesenheit von Dieben verrät, wenn sie eine Taschenlampe oder auch nur ein Zündholz zur Beleuchtung benutzen („elektrisches Auge“; s. R. HARTMANN, *Elektrochem. Z.* **24**, 121 [1917]). Man hat ferner Selenphotometer zur Lichtmessung konstruiert (W. SIEMENS, *P. A.* **156**, 334 [1875]; A. H. PFUND, *Phys. Z.* **13**, 507 [1912]; H. BUMB, *D. R. P.* 191 075; L. ANCEL, *Bl.* [4] **17**, 10 [1915]) sowie zur Messung von Röntgenstrahlen (R. FÜRSTENAU, *Phys. Z.* **16**, 276 [1915]; vgl. F. VOLTZ, ebenda **16**, 308 [1915]). Weiter benutzt man Selenzellen zum Bau von Apparaten, die exakter Zeitbestimmung (auf tausendstel Sekunden) dienen, zu optischen Zählvorrichtungen, automatischen Signal- und Registriervorrichtungen, zum selbsttätigen Zünden und Löschen leuchtender Seezeichen (Bojen, Baken), zu Alarmapparaten, die in Kohlengruben die Gegenwart schlagender Wetter ankünden, zur Registrierung von Heliographenzeichen in weiter Entfernung, zur Sortierung von Natur- und Kunstprodukten nach Farben, zur Prüfung der Qualität von Lampen, zur drahtlosen Lichttelephonie, zur Photographie der Sprache, Aufzeichnung von Gesprächen und zu späterer telephonischer Wiedergabe, Konstruktion von Blindenlesemaschinen und Lichthörern, zur elektrischen Übertragung von Bildern und Zeichnungen (A. KORN), zum Bau von Fernsehern u. s. w. Wir verweisen zur Orientierung über diese Apparate, auf die hier einzugehen nicht der Platz ist, auf das Buch von CHR. REIS (s. Literatur).

Eine weitere Anwendung findet das Selen in der Glastechnik zum Färben von Glas. Die Färbung ist rosa, orange bis rot. Sie wird durch das kolloidal gelöste Element erzeugt, und ihr Charakter hängt vom Dispersionsgrad des Elements ab (P. FENAROLI, *Ch. Ztg.* **36**, 1149 [1912]; **38**, 177 [1914]; Kolloid. Z. **16**, 53 [1915]; T. KRAZE, *Sprechs.* **45**, 214). Daher kommt es, daß sie einerseits durch Oxydationsmittel, die Selendioxyd bilden, vernichtet wird, andererseits auch mit selenigsaurem Natrium, Calcium u. s. w. erzeugt werden kann, wenn man Reduktionsmittel (Sulfite, Arsenite) hinzusetzt (SPITZER, *D. R. P.* 635 58, 745 65). Die Färbung kann durch Zusätze, wie Cadmiumsulfid (*D. R. P.* 635 58, 733 48; Selenrubin, Bd. VI, 250), Uranoxyd (*Sprechs.* **1911**, 243), Gold und Silber (*D. R. P.* 733 48) mannigfach modifiziert werden. Ein korallenrotes Glas erschmilzt man aus 100 kg Sand, 40 kg Pottasche, 8 kg

Soda, 6 kg Borax, 2 kg Mennige, 1 kg Eisenoxyd, 4 kg Braunstein, 7 kg Kryolith, 1 kg Arsenik und 0,8 kg Selen (*Sprechs.* 1911, 706), ein rosa Glas aus 100 kg Sand, 15 kg Pottasche, 15 kg Soda, 12 kg Marmor, 6 kg Mennige, 3 kg Salpeter und 2,5 kg Selen (besser Natriumselenit) (*Sprechs.* 1911, 142). Über Glasfärbung mit Selen s. ferner O. N. WITT, *Sprechs.* 47, 444; RAUPP, *J. G.* 49, 603 [1906], über Farbglasuren von Emaille mit Selendioxyd s. Bd. IV, 550.

Größere Bedeutung für die Glastechnik hat das Natriumselenit als Entfärbungsmittel eisenhaltigen Glases (*D. R. P.* 88615). Es wirkt hier ähnlich wie Braunstein physikalisch durch Erzeugung einer Complementärfarbe und verleiht außerdem den Gläsern einen auffallend reinen Krystallglanz (Bd. VI, 225, 231; *Sprechs.* 1912, 284). Die Bemessung der erforderlichen Quantität erfordert größte Aufmerksamkeit und Übung, weil leicht — wenn Reduktionsmittel zugegen sind — die Eigenfärbung des Selens zum Vorschein kommen kann.

In der Medizin hat Selen nebst seinen Verbindungen bislang keine nennenswerte Anwendung gefunden. Das Element ist — auch in kolloidaler Form — ohne Erfolg therapeutisch versucht worden. Verhalten des Natriumselenits und -selenats gegen Bakterien s. G. JOACHIMOGLU, *Bio. Z.* 107, 300 [1920]. Großes Aufsehen erregte seinerzeit die Behandlung bösartiger Geschwülste mit Selenderivaten der Eosin- und Fluoresceinfarbstoffe durch A. v. WASSERMANN, die aber nicht zu den erhofften Erfolgen geführt hat. Man erhält Seleneosin durch Einwirkung von Selenkaliumcyanid (A. v. und E. WASSERMANN, *D. R. P.* 261 556) oder Alkaliselenid (*D. R. P.* 287 020) auf Eosin (s. auch *D. R. P.* 286 950). Selenfluoresceine s. ferner C. JÄGER und R. W. CARL, *D. R. P.* 279 549; M. L. B., *D. R. P.* 290 540, 295 253. Selenazinfarbstoffe (s. P. KARRER, *B.* 49, 597 [1916]; H. BAUER, *B.* 47, 1873 [1914]) und Selenmethylenblau (KARRER, *B.* 51, 190 [1918]) haben gleichfalls noch keine Verwendung gefunden, die über das Versuchsstadium hinausgeht (s. auch A. v. und E. WASSERMANN, *D. R. P.* 261 793). Dasselbe gilt vom Selenopyrin und Selenopyramidon (A. MICHAELIS und M. STEIN, *A.* 320, 32 [1902]; A. MICHAELIS und P. LANGENKAMP, *A.* 404, 33 [1914]; K. KOBERT, *Ztschr. f. exper. Path. und Ther.* 9, 614; *Ch. Ztrbl.* 1912, I, 508) und dem 3,6-Tetramethyldiaminoselenopyronin (M. BATTEGAY und G. HUGEL, *Bl.* [4] 27, 557; *Ch. Ztrbl.* 1920, III, 667). Über organische Selenpräparate s. ferner S. FRÄNKEL, *Arzneimittelsynthese*, Berlin 1919, S. 619.

Von sonstigen Verwendungsarten des Selens und seiner Derivate seien erwähnt: selenhaltige Tonbäder (*Schering*, *D. R. P.* 280 679; 296 009; K. KIESER, *Photogr. Korresp.* 55, 9; E. VALENTA, ebenda 1912, 169), Zusatz von Selen zu Bogenlampen-elektroden aus Titancarbid (Bd. III, 279); Selendioxyd als Zusatz bei Herstellung SIDOTScher Blenden zur Verstärkung ihrer Lumineszenz (Bd. VII, 566), Kupferselenit zum Brünieren von Eisen (Techn. Rundsch. 1908, 506), Verwendung von Selen zum Vulkanisieren von Kautschuk, zusammen mit organischen Beschleunigern bei 135°. Der so erhaltene Kautschuk soll gegen das Altern widerstandsfähiger als der Schwefelkautschuk sein (CH. R. BOGGS, *J. Engin. Chem.* 10, 117 [1918]). Auch Selenchlorür kann zur Vulkanisation dienen (s. *D. R. P.* 260 916).

Literatur: CHR. REIS, *Das Selen*. München 1920. — RUHMER, *Das Selen und seine Bedeutung für die Elektrotechnik*. Berlin 1902. — B. LINNE in GMELIN-KRAUT, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Bd. I, Teil 1. G. Cohn.

Seltene Erden s. Erden, seltene, Bd. IV, 567.

Senf (Mostrich) ist das durch Vermahlen der Samen des gelben und braunen Senfs mit Gewürzen und Essig gewonnene Würzmittel.

Geschichtliches. Die Eigenschaft der genannten, zu den Cruciferen gehörigen Pflanzen, in ihrem Samen scharf beißende und zu Tränen reizende Senföle (als Schutzmittel gegen tierische

Schädlinge) aufzuspeichern, haben sich bereits unsere ältesten Vorfahren zunutze gemacht. Der römische Arzt DIOSKORIDES (78 n. Chr.) empfahl Senfpulvereinreibungen mit Olivenöl, desgleichen die Ärzte SCIB. LARGUS und AL. TRALIANUS (6. Jahrhundert), MARC. EMPIRICUS, PYTHAGORAS, CAELIUS AURELIANUS aus Sicca (Numidien). COLUMELLA gibt die erste schriftliche Anleitung zur Tafelsenfbereitung, desgleichen 400 Jahre später PALLADIUS. Der Senf als fertig vorbereitetes Wirtschaftsprodukt wird schon im Jahre 812 in der Landgüterordnung KARLS DES GROSSEN mehrfach erwähnt. Auch in einem Werk über mittelalterliche Kochkunst spielt der Senf als Speisewürzmittel in der Küche eine Rolle. Es war dies umso begreiflicher, als unsere Altvorden scharf gewürzte Speisen besonders liebten. Seit Beginn der neuen Zeit steht die fabrikmäßige Herstellung des Mostrichs in allen zivilisierten Ländern in Blüte. (Im 12. Jahrhundert in Deutschland, im 13. Jahrhundert in England in größerem Umfang.)

Rohstoffe. 1. Senfsamen. *Sinapis alba*, gelber oder weißer Senf; Körner groß, gelb, mit starkem Gehalt an geruchlosem, nicht flüchtigem Sinalbin-Senföl sowie etwa 30% fettem Öl.

Brassica nigra, Braunsenf, Körner rötlichbraun, annähernd kugelig, Samenschale mehr oder weniger netzig-grubig, Korndurchmesser 1–1,6 mm.

Sareptasenf, *Sinapis juncea*, Samen meist etwas größer als voriger, heller rotbraun, weniger tiefgrubig, Samenoberfläche glatt, mit erhöhtem Netzwerk versehen. Letztere beide enthalten als wirksame Bestandteile das ätherische Allylsenföl, besitzen jedoch weniger (etwa 15–20%) fettes Öl als Gelbsenf.

2. Essig. Spritessig oder Weinessig in 3–5% iger Verdünnung.

3. Gewürze und andere Zutaten: Pfeffer, Nelken, Piment, Ingwer, Thymian, Majoran, Estragon, Zwiebel, Knoblauch, Sardellen, Salz, Zucker, süßer Most, Wein u. a. je nach dem Rezept.

Die Saatreinigung. Die rohe Senfsaat wird, falls nötig, vorgetrocknet und passiert zu diesem Zweck zunächst hohe, vertikal gestellte Siebbehälter, durch welche in horizontaler Richtung ein etwa 50° warmer Luftstrom bläst, welcher der langsam herabrieselnden Saat die überschüssige Feuchtigkeit entzieht. Durch Elevatoren wird die trockene Saat dem Schüttelsieb der Reinigungsmaschine zugeführt. Dabei hält das erste Sieb die gröberen Verunreinigungen zurück; weitere Siebe sieben die feinen Verunreinigungen ab, trennen wohl auch die reine Saat von den Unkrautsamen nach dem *spez. Gew.* Zuletzt wird der feine Staub durch Exhaustorgebläse mit durch Klappen regulierbarem Luftstrom in rotierenden Siebtrommeln abgeblasen, bei feineren Ansprüchen an Qualität nach vorherigem Polieren auf besonderen Polier- oder Schälmaschinen.

Der Quetschwalzenstuhl. Die gereinigte Saat wird hierauf gequetscht; sie geht zu diesem Zweck durch einen Walzenstuhl, der aus 2 gegeneinander verstellbaren, geriffelten oder auch glatten Stahlgußwalzen besteht, die gegeneinander mit verschiedener Geschwindigkeit rotieren und (bei einer besonderen Konstruktion) gleichzeitig hin- und hergehen. Abstreifbleche oder rotierende Stahlbürsten sorgen dafür, daß die Walzen bei dauernder Benutzung nicht verschmieren.

Gewinnung des fetten Öles als Nebenprodukt. Angeblich der besseren Haltbarkeit wegen, vor allem aber zum Zweck der Ölgewinnung wird die gequetschte Senfsaat in der Regel entölt; man bedient sich hierzu besonderer Ölpresen (s. Fette und Öle, Bd. V, 365) unter hydraulischem Druck oder neuerdings der amerikanischen, horizontal rotierenden Schraubenpressen (s. Bd. V, 313, Abb. 115), die den Vorzug der kontinuierlichen Betriebsweise besitzen. Die Entölung wird etwa zur Hälfte (bei Gelbsenf bis zu 15–20% Öl im Rückstand und einer Ölausbeute von 10–15%) durchgeführt. Eine höhere Ausbeute läßt sich durch nochmalige Zermahlung des Preßkuchens und eine zweite Abpressung sowie durch Erwärmen der gequetschten Saat auf etwa 30° in einem besonderen, mit Unterfeuerung und Rührwerk versehenen

Vorwärmer (Bd. V, 363) aus Eisenblech erzielen; höhere Temperaturen anzuwenden, ist nicht angängig, wenn der spätere enzymatische Prozeß keinen Schaden leiden soll.

Die Zerkleinerung des Preßkuchens erfolgt auf dem Ölkuchenpresser, der aus 2 Hartguß-Zackenwalzen besteht, welche mit verschiedener Umdrehungsgeschwindigkeit gegeneinander rotieren. Das zerkleinerte Material fällt auf ein Lochblech mit $1\frac{1}{2}$ cm Lochweite; hier können größere Stücke zurückgehalten und den Brechwalzen zur nochmaligen feineren Zerkleinerung von neuem zugeführt werden. Zum Zweck der Entfernung von Eisensplintern aus dem Senfmehl bedient man sich neuerdings langsam rotierender Magnete.

Herstellung von Feinmehl. Eine Neueinführung in die deutsche Senf-industrie bedeutet die trockene Vermahlung der entölten Senfsaat zum Zweck der Gewinnung von feinem Senfmehl, das in anderen Ländern (z. B. in England) vielfach in den Handel gelangt und unter anderm auch zur Selbstbereitung von Senf im Haushalt bestimmt ist. Die Vermahlung findet auf sog. Trockenmahlgängen (Bd. V, 358) aus künstlichem französischen Schmirgelstein (sog. Champagne-Material) statt, wie solche für vorliegenden Zweck z. B. W. KRÖPLIN, Hamburg, in den Handel bringt. Das Mahlgut kann nach der ersten Vermahlung durch ein Schüttelsieb sortiert, dem Mahlgang nochmals zugeführt oder auch direkt zur Maische verwendet werden.

Die Vermaischung. Das Anrühren des in der eben geschilderten Weise vorbereiteten Senfgutes – in der Regel ein Gemisch von gelbem Senfmehl und 10–50% Braunsenfmehl – mit 3–5% Essig unter Zusatz von aromatischen Kräutern und Gewürzen erfolgt im Maischebottich, der 300–600 l faßt, unter beständigem Rühren mittels eines Holzflügelrührwerks; die Vermaischung dauert je nach den Gepflogenheiten des Betriebs eine bis mehrere Stunden. Die dünne Maische wird hierauf mit Hilfe kleiner Speisepumpen mit verstellbarer Hubleistung durch emaillierte Eisenrohre hindurchgepumpt und den eigentlichen Naßmahlgängen zugeführt, woselbst sie zu fertigem Mostrich vermahlen wird. Je nach der Größe dieser Naßgänge, die $1\text{--}1\frac{1}{4}$ m im Durchmesser beträgt, sowie dem gewünschten Feinheitsgrad (grob, mittel bzw. fein) läuft die Maische nur über einen oder nacheinander über mehrere (2–4) Mahlgänge, die entweder terrassenförmig aufgebaut sind, so daß das Senfgut von einem Naßgang von selbst zum andern fließt, oder nebeneinanderstehen, wobei die Zufuhr durch die schon erwähnten kleinen Speisepumpen erfolgt.

Die Mahlgänge. Die Mostrichmühlen bestehen, wie oben geschildert, aus einem festmontierten und einem darüber befindlichen, langsam rotierenden Stein aus scharfkörnigem Sandstein, Basaltlava oder Granit. Die glatt aufeinandergeschliffene Mahlfäche dieser Steine ist mit sog. Hauschlägen, tiefen größeren Rillen und den dazu in spitzen Winkeln verlaufenden, aus feineren Rillen bestehenden Sprengschlägen ausgerüstet, die je nach der Stärke der Abnützung alle 2–4 Wochen mit Hilfe besonders geschärfter Mühlpick'n und Krauskammer nachgeschärft werden müssen; zur bequemen Vornahme dieser notwendigen Manipulation kann der obere Stein mittels eines Kranes in die Höhe gehoben und um 180° gedreht werden.

Das Maischegut wird den Mahlgängen mittels Blechtrichters von der Mitte des oberen Steines aus zugeführt und gelangt auf dem Wege über das Rillensystem (die sog. „Schärfe“) nach außen, woselbst es in darunterstehenden kleinen Bottichen gesammelt wird.

Abb. 169 zeigt die Ansicht einer Senffabrik von JUNG & GRIMSEN, Magdeburg-Neustadt.

Temperaturverhältnisse. Auf dem ersten Mahlgang steigt gewöhnlich die Temperatur infolge der Reibung auf $30\text{--}35^\circ$, auf den folgenden bis auf $50\text{--}60^\circ$, nach KOSSOWICZ sogar bis 72° . Ein Teil des Allylsenföls verflüchtigt sich bei dieser Temperatur und verbreitet einen zu Tränen reizenden scharfen Geruch; um

den Aufenthalt in den Fabrikräumen erträglicher zu machen, hat man vielfach die Mostrichmühlen mit Holzverschalung und Vorrichtung zur Dunstabsaugung versehen.

Chemische Vorgänge. Der wirksame Bestandteil des braunen Senfs ist das flüchtige, die Schleimhäute reizende Allylsenföl, das in Form eines Glucosids Sinigrin in den Samen vorgebildet ist und mit Hilfe des Enzyms Myrosin unter Bildung von Traubenzucker und saurem Kaliumsulfat abgespalten wird. Nach

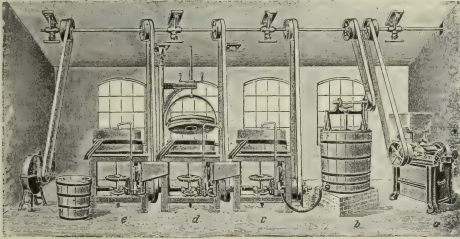
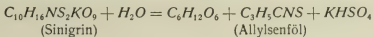
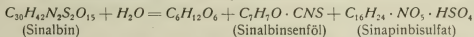


Abb. 169. Ansicht einer Senf-Mostrich-Anlage von JUNG & GRIMSEN, Magdeburg-Neustadt. a Quetschwalzenstuhl; b Maischbottich; c d e Mahlgänge.

GADAMER (A. Ph. 235, 44, 570, 577 [1897]) verläuft der enzymatische Prozeß in folgender Weise:



Im Gelbsenf ist an Stelle des Sinigrins Sinalbin vorhanden, welches gleichfalls unter Bildung von Traubenzucker das zum Unterschied von dem vorigen nicht flüchtige scharfe Sinalbinsenföl und Sinapinbisulfat liefert:



Beide Prozesse verlaufen nach A. KOSSOWICZ bei normaler Temperatur ohne Wärmeentwicklung, am schnellsten bei nicht zu hoher Essigsäurekonzentration (Maximum 4%). Die Enzyme verlieren im Alter und bei Überhitzung ihre Wirksamkeit.

Analyse. Die Bestimmung des fetten Öles im Senfsamen erfolgt nach der Methode des Reichsausschusses für pflanzliche Öle und Fette in der Weise, daß 10 g eines gut zermahlenden Durchschnittsmusters in der Extraktionshülse des Soxhletapparats nach vorheriger Trocknung extrahiert und der Rückstand nach nochmaliger Zerreibung im Mörtel erneut eine Stunde mit Äther weiter behandelt werden. Nach Verdampfen des Äthers wird der Ölrückstand 2 Stunden bei 100° getrocknet.

Allylsenfölbestimmung. Zwecks Feststellung des Gehalts an Allylsenföl bedient man sich folgender Vorschrift: 4–5 g Senföl werden in einem Erlenmeyerkolben von 250 ccm Inhalt mit 100 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol sowie 2 g Weinsäure ein bis mehrere Stunden (1 Stunde unter Erwärmung auf 35°) unter häufigerem Umschütteln angesetzt. Der Kolben wird hierauf sofort mit 20 ccm Olivenöl versetzt, unter Vermeidung von Kork und Kautschuk mit einem Kühler verbunden und das Allylsenföl im Glycerinbad bei 110–120° vorsichtig im Verlauf von ½ Stunde abdestilliert. Das Destillat wird in einer Vorlage, die mit 10 ccm konz. Ammoniak und 20 ccm n₁₀ Silbernitratlösung beschickt ist, aufgefangen und unter Erwärmung stehen gelassen, bis der Niederschlag von Schwefelsilber gut abgesetzt ist. Das gefundene Schwefelsilber gibt, mit dem Faktor 0,8602 multipliziert, den Prozentgehalt an Allylsenföl an (D. Essig 1912, Nr. 47 und 52; 1913, Nr. 3).

Beurteilung. 0,9% Allylsenföl sind als Mindestgrenze anzusehen. Es besitzen:

englischer Senf	1,37 %	Senföl
griechischer Senf	1,98 %	"
Mervillsenf	1,08 %	"
sizilianischer Senf	0,99 %	"
Bombaysenf	0,81 %	"

Zur Beurteilung der Qualität werden ferner die Aschenanalyse und die mikroskopische Untersuchung des Senfs auf Stärkekörner, die als Zeichen einer Verfälschung mit Getreidemehlen gelten können, sowie die Untersuchung auf Teerfarben (Wollfadenprobe) herangezogen.

Die Prüfung der Senfsaat auf Verunreinigungen wird mit Hilfe der Lupe vorgenommen. Es kommen folgende Unkrautsamen in Frage: *Brassica rapa* (Rübsamen), Samenkorn $1\frac{1}{2}$ mal größer, dunkler bis schwarz, weniger runzlig, kugelförmig, ohne Netzwerk. *Sinapis arvensis* (Ackersenf), Samen wie *Brassica nigra*, aber glatt und kugelförmig.

Für die Beurteilung der Qualität des Senfs sind die im deutschen Nahrungsmittelbuch, 2. Aufl., S. 159 niedergelegten Grundsätze maßgebend, die allerdings von Interessenten aufgestellt sind und teilweise im Widerspruch stehen mit den augenblicklichen Auffassungen der Nahrungsmittelbehörden. Darnach darf „Senf naturell“ keinerlei Zusätze außer Essig, Zucker und Gewürzen enthalten; künstliche Färbung ist nicht gestattet. Letztere ist dagegen unter Benutzung harmloser Farben erlaubt für einfache Senfprodukte unter Deklarationspflicht; dergleichen sind Kräuteresenzen und sog. Senfschärfen, wie Paprika u. dgl., zu deklarieren.

Wirtschaftliches. Die Senfindustrie ist im Aufblühen begriffen. Senf ist eine wertvolle Ölfrucht; daher wird ihr Anbau in Deutschland empfohlen und durch Anbauverträge mit dem Reichsausschuß für pflanzliche Öle gefördert. Senf liefert von allen Sommerölsaaten den größten und sichersten Ertrag (800 kg pro ha im Durchschnitt). Infolge der großen Propaganda ist es gelungen, die Anbauflächen für Gelbsenf in Deutschland von 7000 ha im Jahre 1917 auf etwa 20000 ha im Jahre 1918 zu vergrößern. Bisher wurde in Deutschland im wesentlichen Gelbsenf angebaut. Der Anbau des wertvollen Braunsenfs war in nennenswerten Mengen in feinsten Qualität bisher nur in Elsaß-Lothringen eingebürgert; dortselbst wird die Jahreserzeugung gegenwärtig auf 200000 kg geschätzt. Weitaus die größte Menge des verarbeiteten Senfs wurde aus dem Ausland bezogen, u. zw. Gelbsenf aus Rußland (Kaukasus) und Rumänien, Braunsenf aus Holland und Italien, der etwas geringerwertige Sareptasenf aus Rußland und Indien.

In Deutschland wurden im Durchschnitt der Jahre 1913–1916 schätzungsweise 5800000 kg Saat in 315 Fabriken verarbeitet. Die letzteren sind größtenteils dem Verein deutscher Senffabrikanten in Berlin angegliedert.

Literatur: J. FONTENELLE-ZIEGLER, Handbuch der Essigfabrikation und Senfbereitung. 7. Aufl. Weimar 1895. — A. HASTERLIK, Der Tafelsenf. Wien und Leipzig 1910. — R. HEINZELMANN, Der Essig in der Konservindustrie. Selbstverlag des Instituts für Gärungsgewerbe. Berlin 1916; Deutsches Nahrungsmittelbuch. 2. Aufl. Carl Winters Universitätsbuchhandlung, Heidelberg 1909. — J. KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. Bd. III, 3. Teil, Senf. S. 7–24. Verlag von P. Parey, Berlin 1918. — A. KOSSOWICZ, Einführung in die Mykologie der Genußmittel und in die Gärungsphysiologie. Berlin 1911. — K. LEHMANN, Die Fabrikation des Tafelsenfs. A. Hartlebens Verlag Wien und Leipzig, 1893.

Wüstenfeld.

Senföl s. Riechstoffe, Bd. IX, 557.

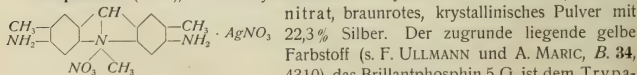
Sennalysat (YSAT-FABRIK, Wernigerode), Dialysat aus Sennesblättern; soll schmerzlos abführend wirken. Einzelgabe 40 Tropfen bis 1 Teelöffel. *Zernik.*

Sennatin (CHEM. FABRIK HELFENBERG), für subcutane und intramuskuläre Einspritzungen bestimmtes Präparat aus Sennesblättern. Dünflüssiges, dunkelbraunes Extrakt mit 1–2% Alkohol und schwachem Carbonsäuregehalt, frei von den Harzen und dem größten Teil der Schleimstoffe der Droge. 1 g Sennatin entspricht etwa 0,5 g trockenen Sennesblättern. 1912 eingeführt; Einzelgabe 1–3 ccm. Injektion subcutan nicht schmerzlos, bei stärkerer Obstipation wenig wirksam. *Zernik.*

Sennax (Knoll), aus Sennesblättern gewonnenes gelbes Pulver, das im wesentlichen das wasserlösliche Glykosid der Droge darstellt; leicht löslich auch in verdünntem, unlöslich in starkem Weingeist und anderen organischen Lösungsmitteln. Als mildwirkendes Abführmittel 1913 eingeführt. Einzelgabe 2 Tabletten zu 0,3 g oder 1 Kaffeelöffel der Sennaxlösung.

Darstellung nach D. R. P. 214805: Alkoholische Auszüge der Droge werden im Vakuum konzentriert und sodann mit Äther behandelt; die vom Ausgeschiedenen befreite Lösung wird im Vakuum eingedampft. *Zernik.*

Septacrol (Ciba), Dimethyldiaminomethylacridiniumnitrat + Silber-



nitrat, braunrotes, krystallinisches Pulver mit 22,3% Silber. Der zugrunde liegende gelbe Farbstoff (s. F. ULLMANN und A. MARIC, B. 34, 4310), das Brillantphosphin 5 G, ist dem Trypa-

flavin (s. d.) nahe verwandt. Empfohlen äußerlich als Wundantisepticum; subcutan, intravenös oder intramuskulär bei Grippe in Gaben von 2–20 mg (1918). *Zernik.*

Septoforma (H. GÜLDENPFENNIG, Staßfurt) soll „Dioxynaphthylmethan“, also wohl das nach D. R. P. 142017 hergestellte Kondensationsprodukt von β -Naphthol und Formaldehyd, in spirituöser Leinölseife gelöst enthalten. In 1–3% iger Lösung als Desinfektionsmittel empfohlen.

Zernik.

Serumherstellung behandelt die Technik der Darstellung der spezifischen Sera (Heilsera).

Einleitung. Nachdem man erkannt hatte, daß die Erreger der übertragbaren Krankheiten, also die Infektionsstoffe, mit kleinsten einzelligen Lebewesen identisch sind, war man dazu übergegangen, nach Mitteln zu suchen, die pathogenen Mikroorganismen unschädlich zu machen und abzutöten. Diese Aufgabe war von vornherein zweiteilig, indem einmal die schädlichen Mikroorganismen außerhalb des menschlichen oder tierischen Organismus unschädlich gemacht werden mußten und andererseits Mittel und Wege gefunden werden sollten, um auch die in den Organismus von Tieren oder Menschen eingedrungenen kleinsten Lebewesen zu vernichten, eine Aufgabe, welche naturgemäß dadurch erschwert wurde, daß die verwendeten Mittel nur die krankheitserregenden Mikroorganismen abtöten mußten, ohne gleichzeitig irgendwelche Störungen oder Schädigungen des erkrankten Organismus herbeizuführen. Während der erste Teil der Aufgabe durch das Auffinden der sog. Desinfektionsmittel (s. Bd. III, 683) gelöst wurde, bot die Auffindung von Mitteln zur Bekämpfung der Infektionsstoffe im erkrankten Organismus selbst erheblich größere Schwierigkeiten dar. Es lag zunächst nahe, die Desinfizenzien auch für die Lösung dieser weiteren Aufgabe nutzbar zu machen. Tatsächlich ist viel Mühe und Arbeit darauf verwendet worden, solche chemische Substanzen, von welchen die Erfahrung gelehrt hatte, daß sie Mikroorganismen außerhalb des tierischen oder menschlichen Organismus abzutöten vermochten, auch zum Zwecke der sog. inneren Desinfektion zu verwenden. Auch E. v. BEHRING hatte sich die Erreichung dieses Zieles zur Aufgabe gemacht und hatte in umfangreichen Tierexperimenten eine große Reihe der damals bekannten Desinfektionsmittel auf ihre keimtötende Wirkung im lebenden Organismus untersucht. Alle seine Versuche verliefen so gut wie vollkommen resultatlos, und er gelangte zu dem Schluß, daß die sog. Desinfizenzien nur außerhalb des lebenden Organismus zur Anwendung gelangen könnten, weil sie bei ihrer inneren Anwendung gleichzeitig schwere Schädigungen des infizierten Organismus herbeiführen. Erst viele Jahre später gelang es bekanntlich PAUL EHRLICH, eine Reihe von chemischen Substanzen ausfindig zu machen, welche sich für die Zwecke der inneren Desinfektion insofern besser eigneten, als ihre Wirkung auf die krankheitserregenden Keime die Wirkung auf die Zellen des erkrankten Organismus sehr bedeutend übertraf, wobei jedoch hervorgehoben werden muß, daß auch diese Mittel gewisse Schädigungen auf den erkrankten Organismus auszuüben imstande sind, und daß es lediglich eine Frage des Verhältnisses der bakteriotropen zu der cytotropen Wirkung eines Desinfektionsmittels ist, ob es sich zur therapeutischen Bekämpfung von Infektionskrankheiten eignet oder nicht. Bekanntlich ist es EHRLICH in den letzten Jahren vor seinem Tode gelungen, in gewissen organischen Arsenpräparaten (s. Bd. I, 58) Substanzen ausfindig zu machen, in welchen die Wirkung auf die Orgazellen, also die cytotrope Wirkung, gegenüber der Wirkung auf den Infektionsstoff, also der bakteriotropen Wirkung, sehr stark unterlegen ist.

Die Folge der Ergebnislosigkeit seiner chemotherapeutischen Studien war zunächst die, daß BEHRING die bakterienfeindlichen Kräfte im Organismus selbst suchte und daß er schon damals eine besondere Beschaffenheit der Körpersäfte mit der Widerstandsfähigkeit in einen ursächlichen Zusammenhang brachte, welche einzelne Tier-

arten gegenüber der Infektion mit bestimmten Mikroorganismen aufweisen. BEHRING hatte beobachtet, daß das Blutserum weißer Ratten, die eine hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen Milzbrand besitzen, Milzbrandbacillen im Reagensglas abzutöten vermag, während das Blut von Tieren, welche für Milzbrand empfänglich sind, diese Eigenschaft nicht besitzt. Später fand BEHRING, daß das Blut von Meerschweinchen, die einer Infektion mit dem *Vibrio METSCHNIKOFF* sehr leicht erliegen, ohne jeden Einfluß auf die Vibrionen im Reagensglas ist, während Choleravibrionen, denen gegenüber das Meerschweinchen eine gewisse Resistenz besitzt, von dem Meerschweinchenblut im Reagensglas abgetötet werden. Von größter Wichtigkeit für die späteren Arbeiten BEHRINGS aber war die Entdeckung, daß man dem Blutserum von Meerschweinchen künstlich die Fähigkeit der Abtötung von Vibrionen dadurch verleihen kann, daß man sie durch wiederholte Einspritzungen mit Reinkulturen des *Vibrio METSCHNIKOFF* systematisch immunisiert.

Im Anschluß an dieses Versuchsergebnis zeigte später R. PFEIFFER, daß mit dem Blutserum solcher immunisierter Meerschweinchen eine Schutzwirkung erzeugt und hierdurch die Immunität auf andere Tiere übertragen werden kann.

BEHRING versuchte später seine Entdeckung auch auf andere Bakterienarten zu übertragen, mußte hierbei aber feststellen, daß er ein Gesetz von allgemeiner Gültigkeit nicht gefunden hatte. Bei einer Reihe von Infektionskrankheiten fielen seine Versuche, das Blutserum von natürlich resistenten oder künstlich immunisierten Tieren zur Abtötung der entsprechenden Krankheitserreger im Reagensglas zu verwenden, negativ aus. BEHRING hatte diese Untersuchungen auch auf die Diphtheriebacillen ausgedehnt, Versuche, die ihm deshalb besonders nahe lagen, weil er damals bereits mit historischen Arbeiten über die Diphtherie beschäftigt war, die später in seinem berühmten Werk: „Die Geschichte der Diphtherie mit besonderer Berücksichtigung der Immunitätslehre“ (Leipzig 1895) niedergelegt wurden. Auch diese Versuche fielen zur größten Enttäuschung BEHRINGS negativ aus. Das Blutserum von Tieren, bei welchen mit Hilfe von abgetöteten und lebenden Diphtheriebacillen eine hochgradige Immunität erzielt wurde, konnte im Reagensglas keine abtötende Wirkung an Diphtheriebacillen entfalten. Spritzte BEHRING dagegen das Serum solcher künstlich vorbehandelter Tiere anderen Tieren unter die Haut, so waren diese gegen eine nachträgliche Infektion mit an sich tödlichen Dosen lebender Diphtheriebacillen geschützt. Für diese Beobachtung fand BEHRING sehr bald eine Erklärung durch das Studium des klinischen Verlaufs der Diphtherieerkrankung beim Menschen. Bei der Diphtherie nämlich findet keine uneingeschränkte Ausbreitung der Bakterien im befallenen Organismus statt. Die schweren allgemeinen Krankheitserscheinungen, die das klinische Bild der Diphtherie ausmachen, müssen als die Folgen einer Intoxikation mit einem Stoffwechselprodukt der Diphtheriebacillen aufgefaßt werden. Diese Anschauung BEHRINGS wurde zunächst durch die Beobachtung gestützt, daß sich in der Brust- und Bauchhöhle von Versuchstieren, die mit lebenden Bacillen infiziert und der Infektion erlegen waren, reichliche Mengen keimfreier Exsudate vorfinden, welche für gesunde Meerschweinchen eine hervorragende Giftigkeit besitzen. Ihre vollkommene Bestätigung fand die Anschauung BEHRINGS fernerhin durch die Entdeckung des Diphtherietoxins in den keimfreien Filtraten von Diphtherie-Bouillonkulturen, die gleichzeitig und unabhängig voneinander durch LOEFFLER und durch ROUX und YERSIN im PASTEURSchen Institut in Paris gemacht wurden.

Durch diese Entdeckungen war den weiteren Untersuchungen BEHRINGS der Weg gewiesen. In Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern KITASATO und WERNICKE

studierte er die Eigenschaften des Diphtheriegiftes und benutzte es nunmehr an Stelle von lebenden Kulturen zur Immunisierung von Versuchstieren. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es schließlich, Tiere derartig an das Diphtheriegift zu gewöhnen, daß man ihnen das Vielfache der tödlichen Dosis von Diphtheriegift einverleiben konnte, ohne daß sie die geringsten Anzeichen einer Erkrankung darboten. Die auf diesem Wege giffest gemachten Tiere erwiesen sich auch widerstandsfähig gegen die Infektion mit lebenden Diphtheriebacillen. Die Immunität der giffesten Tiere konnte mit ihrem Blutserum auf andere, nicht vorbehandelte Tiere übertragen werden. Mit dem Blutserum von immunisierten Tieren behandelte Meerschweinchen vertrugen Einspritzungen von sehr erheblichen Dosen des Diphtherietoxins, ohne zu erkranken. Hiermit waren die Grundlagen für eine Serumtherapie der Diphtherie gegeben.

Gleichzeitig aber mit den Studien über Diphtherie beschäftigte sich BEHRING mit Studien über den Tetanusbacillus und über den von diesem Mikroorganismus erregten Wundstarrkrampf. BEHRING und KITASATO konnten in gemeinschaftlichen Arbeiten den Nachweis erbringen, daß auch der Tetanusbacillus, ganz analog dem Diphtheriebacillus, lösliche sekretorische Gifte bildet und daß das verheerende Bild des Wundstarrkrampfes lediglich diesem Toxin seinen Ursprung verdankt. Mit dem Tetanustoxin wurden Tiere erfolgreich immunisiert, und es gelang mit dem Blutserum solcher immunisierter Tiere, die Resistenz oder Immunität auf andere Tiere zu übertragen.

Die Schlußfolgerungen, welche BEHRING aus seinen Versuchsergebnissen zog, konnten nicht ohne weiteres für alle Infektionskrankheiten verallgemeinert werden; denn es zeigte sich sehr bald, daß nur eine sehr beschränkte Anzahl von Infektionserregern die Fähigkeit besitzt, sog. echte oder sekretorische Toxine zu bilden. So mußten die Arbeiten von BEHRING zunächst auf den Tetanus und die Diphtherie beschränkt bleiben, d. h. auf jene beiden Infektionskrankheiten, bei welchen der Krankheitsprozeß ausgesprochen den Charakter einer Intoxikation des Gesamtorganismus besitzt. Bei anderen Infektionskrankheiten, bei welchen es meistens zu einer schrankenlosen Ausbreitung der Bacillen im Organismus kommt, findet die Bildung von sekretorischen oder echten Toxinen nicht statt, und es mußte, um die von BEHRING begründete Serumtherapie auch auf diese Infektionskrankheiten ausdehnen zu können, nach anderen Mitteln gesucht werden. Es lag nahe, hierbei auf die Entdeckung R. PFEIFFERS, welche wir oben bereits erwähnt haben, zurückzukommen, und es gelang tatsächlich, neben den antitoxischen Seris von BEHRING sog. Immunsera zu entdecken, welche einen direkten Einfluß auf die Infektionserreger selbst auszuüben vermochten. Dieser Einfluß besteht in der Fähigkeit dieser Sera, die Infektionsstoffe entweder aufzulösen oder abzutöten. Man nennt diese Sera im Gegensatz zu den antitoxischen Seris bakteriolytische oder bactericide Sera.

Die Spezifität eines Immunserums ist nach der heutigen Auffassung bedingt durch seinen Gehalt an sog. spezifischen Immunstoffen. Als spezifische Immunstoffe im Blutserum von Individuen, welche eine Infektion glücklich überstanden haben oder welche auf künstliche Weise gegen eine Infektion immunisiert worden sind, hat die moderne Bakteriologie bisher folgende erkannt:

A. Antitoxische Immunstoffe oder Antitoxine.

B. Antibakterielle Immunstoffe, u. zw. a) spezifische Amboceptoren, Bakteriotropine und Opsonine; b) bactericide Immunstoffe. Hierzu kommen eine Reihe von Reaktionsprodukten, deren Rolle bezüglich ihrer Schutz- oder Heilkraft gegenüber den Infektionserregern noch nicht vollkommen geklärt ist. Es sind dies

die Agglutinine und Präcipitine. Ein spezifisches Immuneserum mit spezifischen Immunstoffen oder Antikörpern kann ein rein antitoxisches, ein rein antibakterielles oder nur ein agglutinierendes oder präcipitierendes Serum sein, wobei jedoch hervorzuheben werden muß, daß es sehr wohl gelingt, dem Serum eines immunisierten Tieres gleichzeitig antitoxische, antibakterielle und agglutinierende Eigenschaften zu verleihen.

Was die Definition der einzelnen Immunstoffe anbelangt, so nennt man Antitoxine Substanzen, mit welchen es gelingt, echte lösliche Bakterientoxine sowohl im Tierkörper wie auch im Reagensglas zu zerstören bzw. zu neutralisieren; man nennt antibakterielle Sera „bakteriolytische“, wenn sie mit spezifischen Amboceptoren oder mit Bakteriotropinen oder Opsoninen erfüllt sind, wobei man unter spezifischen Amboceptoren eine besondere Art von Immunstoffen versteht, welche bei der Auflösung von Zellen eine „Vermittlerrolle“ spielen.

Die Natur der spezifischen Amboceptoren wird am leichtesten erklärt durch die Wirkung eines sog. hämolytischen Serums. Spritzt man eine Aufschwemmung von artfremden Erythrocyten, d. h. von roten Blutkörperchen, einem Tier in den Blutkreislauf, so gewinnt das Blutserum des betreffenden Tieres hierdurch die Eigenschaft, die zur Vorbehandlung benutzten Blutkörper aufzulösen, verliert diese Eigenschaft jedoch, wenn man das betreffende Blutserum auf 56–60° erhitzt; um die hämolytische Eigenschaft zurückzugewinnen, setzt man dem erhitzten Serum geringe Mengen des Blutes eines normalen Tieres von beliebiger Species zu. Aus dieser Tatsache muß geschlossen werden, daß die Auflösung der roten Blutkörperchen durch ein hämolytisches Serum ein komplexer Vorgang ist, zu dessen Vollbringung 2 verschiedene Faktoren erforderlich sind, nämlich 1. ein spezifischer Bestandteil des Immunblutes und 2. ein unspezifischer Bestandteil, welcher sich normalerweise im Blut eines jeden Individuums vorfindet. Erst durch das Zusammenwirken dieser beiden Komponenten kann eine Auflösung der roten Blutkörperchen erfolgen. Den unspezifischen Bestandteil eines jeden Normalblutes bezeichnet man als Complement. Er ist, wie aus dem oben erwähnten Experiment hervorgeht, nicht hitzebeständig, sondern wird bei Temperaturen von 56–60° zerstört, während der zur Hervorbringung der Hämolyse notwendige Bestandteil des Immunblutes der Erwärmung auf diese Temperatur widersteht. Den zur Hervorbringung der Hämolyse notwendigen Bestandteil des Immunblutes nennt man Amboceptor, u. zw. spricht man in diesem speziellen Fall von einem hämolytischen Amboceptor. Diese Bezeichnung hat man gewählt, weil man nach der EHRLICHSchen Auffassung annehmen muß, daß diesem Immunkörper 2 differente Affinitäten innewohnen, durch welche er einerseits an die roten Blutzellen gebunden wird und andererseits instande ist, das Complement zu binden. Die Verbindung: rote Blutzellen — spezifischer Amboceptor — Complement bezeichnet man als hämolytisches System und spricht von einem unvollständigen hämolytischen System, wenn es nur aus roten Blutkörperchen und spezifischem Amboceptor besteht. Ein solches System besitzt eine freie Valenz und kann durch das Hinzutreten des Bestandteils aus dem normalen Blutserum einer beliebigen Tierspecies zum vollkommenen hämolytischen System ergänzt oder komplettiert werden.

Analog dem hämolytischen Amboceptor muß man in einem bakteriolytischen Serum die Anwesenheit von bakteriolytischen Amboceptoren voraussetzen. Diese sind offenbar nahe verwandt mit den Bakteriotropinen und Opsoninen. Bringt man eine Aufschwemmung von abgetöteten oder lebenden Bakterien in die Bauchhöhle eines Versuchstiers, so beobachtet man, daß eine starke Ansammlung von weißen Blutkörperchen oder Leukocyten an der Stelle der Injektion stattfindet. Durch

mikroskopische Untersuchung kann man feststellen, daß die überwiegende Mehrzahl der injizierten Bakterien neben den Leukocyten frei bestehen bleibt. Wiederholt man dasselbe Experiment jedoch so, daß man an Stelle eines normalen Tieres ein durch systematische Immunisierung vorbehandeltes Tier wählt, u. zw. ein Tier, vorbehandelt mit der gleichen Bakterienart, deren Aufschwemmung man zur Injektion benutzt, so ändert sich das Bild vollkommen. Wir sehen, daß nunmehr der größte Teil oder die Gesamtmenge der Bakterien von den Leukocyten, u. zw. einer ganz besonderen Art von Leukocyten, aufgenommen wird. Diese besondere Art von Leukocyten hat METSCHNIKOFF als Freßzellen oder Phagocyten bezeichnet. Man setzt nun voraus, daß durch die Immunisierung mit Infektionsstoffen im Blutserum der behandelten Tiere spezifische Stoffe entstehen, welche die Bakterien selbst für die Aufnahme durch die Phagocyten vorbereiten oder geeignet machen. Man bezeichnet diese Stoffe als Bakteriotropine (NEUFELD), wenn sie hitzebeständig sind, und als Opsonine (WRIGHT), falls sie bei 56° zerstört werden. Bakteriotropine und Opsonine können auch im Reagensglas nachgewiesen werden. Vermischt man eine Aufschwemmung von Bakterien mit dem der betreffenden Bakterienart entsprechenden Immunserum, so findet ebenfalls ein Eintritt der Bakterien in die Leukocyten statt, und man kann durch Vergleich mit normalem Serum eine Zahl errechnen, welche als Maß für die im Immunblut vorhandenen Bakteriotropine oder Opsonine gelten kann; man bezeichnet diese als bakteriotropen oder opsonischen Index. Im Innern der Phagocyten erleben die Bakterien einen sehr raschen Zerfall und werden allmählich aufgelöst. Man ist deshalb berechtigt, ein mit Bakteriotropinen oder Opsoninen beladenes Serum als bakteriolytisches Immunserum zu bezeichnen.

Agglutinierende Sera haben die Eigenschaft, in Aufschwemmungen derjenigen Bakterienart, welche zu ihrer Herstellung, d. h. zur Immunisierung von Tieren, gedient hat, eine Zusammenballung (Agglutination) der Bakterien herbeizuführen. Eine Abtötung der Bakterien findet bei diesem Prozeß nicht statt.

Präcipitierende Sera sind solche, welche in derjenigen eiweißhaltigen Flüssigkeit, welche zur Vorbehandlung der betreffenden Tiere verwendet wurde, charakteristische Niederschläge erzeugen. Spritzt man einem Kaninchen beispielsweise humanes Blutserum in den Blutkreislauf oder unter das Peritoneum, so erwirbt das Blutserum des behandelten Kaninchens nach kurzer Zeit die Eigenschaft, selbst in großen Verdünnungen noch Niederschläge in humanem Blutserum zu erzeugen (UHLENHUTH). Man hat diese Tatsache zum forensischen Nachweis von Menschenblut benutzt.

A. Die antitoxischen Sera.

I. Das Diphtherieserum. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurde das Antidiphtherieserum von EMIL V. BEHRING 1890 bei seinen Studien über die keimtötende Wirkung des Blutes von immunisierten Tieren entdeckt. Zur Herstellung des Diphtherieserums verwendete BEHRING anfänglich Diphtheriekulturen, welche auf festen Nährböden angelegt waren. Erst später, nachdem durch die Arbeiten von LOEFFLER einerseits und ROUX und YERSIN andererseits der Nachweis eines starken löslichen Giftstoffs in älteren Bouillonkulturen von Diphtheriebacillen erbracht worden war, ging BEHRING dazu über, die Immunisierung seiner Tiere mit diesen löslichen Giftstoffen, also mit Filtraten von Bouillonkulturen der Diphtheriebacillen, durchzuführen. Nachdem anfänglich kleinere Versuchstiere, nämlich Kaninchen, Hammel und Ziegen, für die Immunisierung benutzt worden waren, ging BEHRING später dazu über, als serumliefernde Tiere Pferde zu verwenden.

Die systematische, neuerdings in großem Stil durchgeführte fabrikatorische Herstellung des Diphtherieserums vollzieht sich in 3 Phasen: Die erste Phase hat sich mit der Herstellung der für die Immunisierung erforderlichen Gifte zu befassen, während die zweite Phase die Immunisierung der Pferde umfaßt und die dritte Phase aus der Gewinnung des Blutes nach vollendeter Immunisierung und der Abscheidung des Serums aus dem gewonnenen Blut besteht.

Die Gewinnung des Diphtherietoxins. Die Voraussetzung für die Gewinnung des Diphtherietoxins ist das Vorhandensein einer Reinkultur von Diphtheriebacillen, welche von an Diphtherie erkrankten Menschen her stammt. Die Diphtheriebacillen werden auf flüssigen Nährböden gezüchtet, u. zw. bestehen diese Nährböden im allgemeinen aus Fleischwasser, welchem $1\frac{1}{2}$ –2% Handelspepton (am besten Pepton WITTE) und 0,5% Kochsalz hinzugefügt wird. Als Fleischwasser hat sich am besten ein in der Kälte gewonnenes Extrakt aus fett- und sehnenfreiem Rind- oder Kalbfleisch erwiesen. Die Züchtung der Diphtheriebacillen geschieht in Glasgefäßen, welche praktisch etwa 1 l Inhalt haben, aber nur bis zur Hälfte mit der Nährbouillon angefüllt werden dürfen. Diese Vorsichtsmaßregel ist notwendig, weil die Diphtheriebacillen zur Giftbildung des Sauerstoffs der Luft bedürfen und man ihnen auf diese Art eine möglichst große, der Luft ausgesetzte Oberfläche darbietet. Die Kulturen verbleiben bis zu ihrer Reife 14–18 Tage in Thermostaten bei 37°, werden ihnen hierauf entnommen, gemischt und zur Abtötung der Diphtheriebacillen mit Phenol bis zu einem Gehalt von 0,5% versetzt. Nach 24 Stunden ist die Abtötung der Bacillen erfolgt, und man kann die toten Bacillen wieder durch Filtration entfernen. Zur Filtration benutzt man entweder starke Papierfilter oder sog. Bakterienfilter, nämlich Kerzen nach BERKEFELD oder CHAMBERLAND. Das von Bakterien vollständig befreite Kulturenfiltrat wird nun zunächst auf seine Giftigkeit geprüft. Als Versuchstiere werden Meerschweinchen von 250 g Körpergewicht benutzt. Man injiziert mit physiologischer Kochsalzlösung angefertigte Verdünnungen des Giftes und sucht diejenige Verdünnung zu ermitteln, von welcher 1 ccm ein Meerschweinchen von 250 g Körpergewicht nach 4 Tagen tötet. Die in dieser Verdünnung enthaltene Menge des Ausgangsgiftes nennt man die Dosis letalis minima des betreffenden Giftes und bezeichnet ein Gift dann als einfach normal, wenn 1 ccm einer Verdünnung desselben mit physiologischer Kochsalzlösung im Verhältnis von 1:100 die Dosis letalis minima enthält. Man bezeichnet als eine Gifteinheit diejenige Toxinmenge, welche imstande ist, 100 Meerschweinchen von 250 g Körpergewicht in 4 Tagen zu töten, und bezeichnet fernerhin ein Gift als einfach normal, welches in 1 ccm gerade 1 Toxineinheit enthält.

Im Gegensatz hierzu bezeichnet man als Antitoxineinheit diejenige Menge eines Antidiphtherieserums, welche imstande ist, eine Toxineinheit genau zu neutralisieren, so daß eine Mischung der betreffenden Antitoxinmenge mit einer Gifteinheit, einem Meerschweinchen eingepflicht, bei diesem keinerlei Krankheitserscheinungen hervorruft. Ein Antidiphtherieserum, von welchem 1 ccm diese Fähigkeit besitzt, enthält in der Volumeneinheit genau 1 Antitoxineinheit (A.-E.) und wird als einfach normales Diphtherieserum bezeichnet. Die von dem Diphtheriegift bei Tieren hervorgerufenen Krankheitserscheinungen sind äußerst charakteristisch und führen nach dem Tode der Tiere zu einem unverkennbaren Sektionsbefund. Man findet bei solchen Tieren neben einem nekrotischen, mit Exsudatbildung verbundenen Prozeß an der Injektionsstelle starke seröse Exsudate in der Bauch- und Brusthöhle und außerdem eine stark hervortretende Rötung der Nebennieren. Die Fähigkeit der Toxinbildung ist bei den verschiedenen Diphtheriebacillensstämmen sehr variabel.

Man hat seit der Entdeckung des Diphtheriebacillus eine große Anzahl auf ihre giftbildenden Fähigkeiten hin geprüft und hat hierbei festgestellt, daß alle echten Diphtheriekulturen die Fähigkeit besitzen, Diphtheriegift hervorzubringen, daß es aber verhältnismäßig nur sehr wenig Stämme gibt, deren toxische Eigenschaften so ausgeprägt sind, daß diese Stämme zur fabrikatorischen Herstellung des Diphtherieserums herangezogen werden können. Es ist eine auffallende Tatsache, daß augenblicklich für die Herstellung des Diphtherieserums in allen Ländern, in welchen man sich mit der Fabrikation von Diphtherieserum befaßt, ein und derselbe Diphtheriestamm zur Verwendung gelangt. Er stammt aus Amerika und wird als „PARK-WILLIAMS“-Kultur bezeichnet. Diese Kultur besaß, als sie etwa im Anfang dieses Jahrhunderts nach Deutschland gelangte, eine solche hervorragende Giftbildung, daß $\frac{1}{16}$ ccm einer etwa 12tägigen Bouillonkultur dieses Stammes 1 Toxineinheit enthielt. Sie lieferte also zur damaligen Zeit ein 16faches Toxin. Die Kultur hat im Lauf der Jahre an giftbildender Fähigkeit stark eingebüßt, und die mit ihr jetzt erhaltenen Gifte enthalten die oben definierte Toxineinheit meistens in 0,15–0,2 ccm.

Über die chemische Natur dieses Diphtherietoxins weiß man so gut wie nichts. BRIEGER und BOERR hatten kurz nach der Entdeckung des Diphtheriegiftes durch LOEFFLER und die französischen Autoren vielfache Versuche angestellt, um es aus den Filtraten von Diphtheriekulturen in Reinheit zu isolieren. Nach den Angaben der beiden Autoren ist es ihnen gelungen, durch Anwendung von Fällungsmitteln aus der Diphtheriebouillon konzentrierte, d. h. wirksamere Gifte herzustellen, ohne daß sie für ihre Produkte den Anspruch der chemischen Reinheit hatten geltend machen können. Als beliebtestes Fällungsmittel für das Diphtheriegift galt früher das Ammonsulfat. Sättigt man die Diphtheriebouillon mit diesem Salz, so erhält man eine Abscheidung von braunen Massen, welche sich an der Oberfläche der mit Salz gesättigten Flüssigkeit ansammeln. Man entnimmt diese braunen Massen am besten mit Hilfe eines Sieblöffels aus der Flüssigkeit und bringt sie dann auf Tonteller, um möglichst viel von der stark salzhaltigen Flüssigkeit zu beseitigen. Die von den Tontellern abgehobenen Massen werden im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet und ergeben nach feinem Zerreiben im Mörser ein staubfeines, gelbbraunes Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist. Eine 10%ige Lösung dieses Produkts liefert ein Diphtheriegift, welches an Stärke dem ursprünglichen etwa 4–5fach überlegen ist.

Ein anderer Weg zur Abscheidung des Diphtheriegiftes aus der Nährbouillon besteht darin, daß man es einer partiellen Fällung mit Alkohol unterwirft. Man fügt zu diesem Zweck der Diphtheriebouillon so lange 96%igen Alkohol hinzu, bis das Gemisch einem 60%igen Alkohol entspricht. Es bildet sich hierbei eine reichliche Menge eines weißen Niederschlags, der sich abfiltrieren und in bekannter Weise trocknen läßt. Diese Gifte sind an Reinheit dem mit Hilfe von Ammonsulfat gewonnenen Toxinpräparat weit überlegen, sie enthalten aber immer noch reichliche Mengen von Albumosen und anderen dem Nährmaterial entstammenden unspezifischen Stoffen.

Für die Herstellung des Diphtherieserums kommen alle diese Konzentrations- und Reinigungsmethoden des Diphtherietoxins nicht in Betracht, da es sich gezeigt hat, daß diese auf künstlichem Wege aus Nährbouillon gewonnenen Präparate der Diphtheriebouillon als solcher hinsichtlich ihres immunisierenden Effekts sehr weit nachstehen. Die meisten Hersteller des Diphtheriegiftes haben infolgedessen auf die Vornahme aller künstlichen Manipulationen mit dem Diphtheriegift verzichtet und wenden die reinen Filtrate von Diphtheriekulturen entweder unter Zusatz von Phenol oder anderen Konservierungsmitteln unmittelbar an.

Die Diphtheriebouillon als solche besitzt mit Bezug auf ihre Giftigkeit keine Konstanz. Sie erleidet beim Aufbewahren selbst unter Luftabschluß allmähliche Veränderungen, welche sich in stark verminderter Giftigkeit für kleine Versuchstiere, also in der Erhöhung der tödlichen Minimaldosis, dokumentieren. Nach der Auffassung von EHRLICH soll eine Diphtheriegiftlösung von vornherein zweierlei Giftstoffe enthalten. Nämlich 1. das eigentliche Diphtherietoxin, welches den Tod der Versuchstiere unter den oben angegebenen Erscheinungen hervorruft, und 2. einen Stoff, von EHRLICH als Toxon bezeichnet, dessen Giftwirkung sich nur dann nachweisen läßt, wenn man das eigentliche Toxin vorher durch Antitoxin neutralisiert hat. Ein neutrales Gemisch von Toxin und Antitoxin bringt bei Versuchstieren keinerlei unmittelbare Krankheitserscheinungen hervor; dagegen gehen die Tiere

nach 8–14 Tagen oder auch nach längerer Dauer meistens unter kachektischen Erscheinungen zugrunde. Hierin besteht die Wirkung des Toxons nach EHRLICH, und es ist sehr wahrscheinlich, daß auf der Wirkung dieses eigenartigen Stoffes auch die am Krankenbett beobachteten sog. postdiphtherischen Erscheinungen beruhen, die häufig zu Paralyse und nicht selten zum akuten Herztod führen. Nach EHRLICH'S Untersuchungen findet sich nun neben dem Toxin und dem Toxon in älteren Diphtheriegiftlösungen noch eine weitere Substanz, die überhaupt keine Giftwirkung mehr auf Tiere zu verursachen imstande ist. Es ist dies eine Modifikation des Toxins, welche bei der Lagerung entsteht und auf deren Bildung die spontane Abschwächung des Diphtherietoxins zurückzuführen ist. EHRLICH nannte diese Stoffe Toxoido und stellte fest, daß dem Toxoid, wiewohl es keine Giftbildung mehr besitzt, doch noch die gleiche Fähigkeit der Antitoxinbindung zukommt. Den Gehalt eines Giftes an Toxin, Toxoid und Toxon nannte EHRLICH die chemische Konstitution eines Diphtheriegiftes. Er trug die Werte für diese 3 Komponenten in ein Koordinatensystem ein und nannte diese Schemata Giftspektren. Diese schematische Darstellung der Gifte hat den Vorteil, daß man sich jederzeit ein Bild von der Zusammensetzung einer Diphtheriegiftlösung machen kann. Für die Immunisierung wird man stets am besten Giftlösungen verwenden, welche einen möglichst geringen Grad von Toxon und einen möglichst hohen Gehalt an echtem Toxin besitzen. Jedoch ist für die Immunisierung der Toxoidgehalt nicht vollkommen gleichgültig, weshalb man zur Immunisierung mit Vorteil etwas abgelagerte Bouillonkulturen, die etwa 2–3 Wochen unter Luftabschluß gestanden haben, verwendet.

Die Immunisierung der Pferde. a) Die Auswahl der Pferde. Es ist viel darüber geschrieben und gestritten worden, welche Pferde sich für die Herstellung des Diphtherieserums am besten eignen, ohne daß man hierbei zu einem definitiven Resultat gekommen wäre. Im allgemeinen kann der Grundsatz aufgestellt werden, daß weder zu junge, noch zu alte Pferde für die Immunisierung geeignet sind, sondern daß Pferde von einem durchschnittlichen Alter von $3\frac{1}{2}$ –8 Jahren für die Erzeugung des Diphtheriegiftes am besten geeignet sind. Was die Rasse anbelangt, so ist weder der kaltblütige, noch das fein gezüchtete Vollblutpferd für die Gewinnung des Diphtherieserums geeignet. Dagegen liefert ein Halbblutpferd die besten Resultate. Die Fähigkeit der Pferde, Antitoxin zu bilden, ist starken individuellen Schwankungen unterworfen. Behandelt man 100 Pferde mit ein und demselben Diphtheriegift nach der gleichen Methode, so zeigt es sich, daß höchstens 15–20% von diesen Tieren nach der üblichen Behandlungsperiode eine wesentliche Menge von Antitoxin in ihrem Blutserum beherbergen. Von diesen 20 Pferden aber sind wiederum nur bestenfalls 5 nach einer einmaligen Behandlung so weit immunisiert, daß ihr Serum bereits zur Behandlung der Diphtherie des Menschen praktisch verwendet werden kann. Die übrigen bedürfen weiterer Immunisierung, um aus ihrem Blut vollwertiges Diphtherieserum gewinnen zu können.

Vorbedingung für die Inangriffnahme einer Immunisierung mit Diphtheriegiftlösung ist selbstverständlich, daß die Pferde vollkommen gesund sind, d. h. daß sie frei von allen Infektionskrankheiten sind und vollkommen gesunde innere Organe besitzen. Auch äußere Fehler, wie z. B. hochgradige Lahmheit, hindern einen glatten Verlauf der Immunisierung, indem durch die Wirkung des Diphtheriegiftes gerade solche Körperstellen besonders ungünstig beeinflußt werden, welche einen Ort verminderter Widerstandskraft darstellen. Von Infektionskrankheiten ist besonders auf die Abwesenheit von Rotz und Tuberkulose zu achten. Pferde, welche für die Herstellung des Diphtherieserums bestimmt sind, müssen, bevor sie der Immunisierung

unterworfen werden, in besonders isolierten Stallungen, sog. Quarantäneställen, untergebracht und dort einer sorgfältigen tierärztlichen Kontrolle unterworfen werden. Die Abwesenheit des Rotzes muß durch die gesetzlich eingeführte Malleinreaktion nachgewiesen und alle Pferde sollen nach der gesetzlichen Vorschrift der Tuberkulinreaktion unterworfen werden. Erst wenn nach Ablauf der vorgeschriebenen Quarantäne die vollkommene Gesundheit der Pferde festgestellt ist, darf ihre Behandlung in den eigentlichen Stallungen der betreffenden Fabrikationsstelle vorgenommen werden.

b) Die Pferde besitzen gegenüber dem Diphtheriegift im allgemeinen eine hochgradige Empfindlichkeit. Zahlreiche unliebsame Vorkommnisse bei den Immunisierungen haben gelehrt, daß die Empfindlichkeit der Pferde die Sensibilität der Meerschweinchen gegenüber dem Diphtheriegift sehr bedeutend übertrifft. Man hat Pferde an typischer Diphtherievergiftung verloren, die nur einen Bruchteil einer tödlichen Dosis für das Meerschweinchen erhalten hatten. Die Hauptschwierigkeit bei der Immunisierung liegt deshalb in der Erzeugung einer Grundimmunität, welche es gestattet, dem Pferd große Dosen des Diphtheriegiftes auf einmal zu injizieren. Man hatte früher vorgeschlagen, die Erzeugung einer solchen Grundimmunität dadurch zu erreichen, daß man das Diphtherietoxin durch Anwendung chemischer Mittel in seiner Wirkung herabsetzt oder abschwächt. Als Abschwächungsmittel wurde von v. BEHRING hauptsächlich Jodtrichlorid empfohlen. Man hat aber neuerdings auf die Anwendung jedes Abschwächungsmittels verzichtet, da es sich gezeigt hat, daß die angebliche Schwächung des Giftes nur eine quantitative war, d. h. daß die chemischen Mittel das Gift nicht in andere, für die Immunisierung günstigere Modifikationen überführen, sondern daß erstere eine partielle Zerstörung, einen Abbau des Giftes bewirkten. Neuerdings verwendet man als Abschwächungsmittel allgemein nur die Verdünnung mit physiologischer Kochsalzlösung. Zur Immunisierung werden die Gifte dem Pferd unter die Haut gespritzt. Man beginnt mit Einspritzungen von 0,01 *ccm* oder noch weniger und steigt in rascher Aufeinanderfolge, bis die ersten deutlichen Reaktionen bei den Pferden auftreten. Diese Reaktionen bestehen 1. in einer lokalen ödematösen Anschwellung am Ort der Einspritzung und 2. in einer Reaktion auf das Allgemeinbefinden, welche sich in erhöhter Körpertemperatur und Abnahme der Freßlust und des Gewichts zeigt. Erst wenn die Symptome wieder vollkommen abgeklungen sind, darf zur Neuinjektion, u. zw. diesmal in gesteigerter Menge, geschritten werden. Die Immunisierung schreitet im allgemeinen rasch vorwärts, so daß man nach 3–4wöchiger Behandlung große Mengen, etwa 300–400 *ccm*, der betreffenden Giftlösung einspritzen kann. Später werden die örtlichen und allgemeinen Reaktionen immer schwächer, und man kann schließlich 500–600 *ccm* gefahrlos einspritzen. Als Ort der Einspritzung wählt man anfänglich, solange es sich um kleine Dosen handelt, die mittlere Seitenpartie des Halses, geht dann auf das Schulterblatt über und vermeidet bei weiteren Einspritzungen solche Stellen, an welchen schon Injektionen vorgenommen worden sind. Bei Einspritzung großer Flüssigkeitsmengen werden diese zweckmäßig auf verschiedene Körperstellen verteilt.

Zur Verimpfung der kleinen Mengen bis zu 50 *ccm* in maximo verwendet man Stempelspritzen, während zur Injektion größerer Flüssigkeitsmengen besondere Injektionsapparate in Gebrauch sind. Bei den letzteren ist die zur Injektion erforderliche Hohlneedle oder Kanüle mit dem Rezipienten der Giftlösung durch einen Gummischlauch verbunden. Der Gummischlauch ist an einem gebogenen Glasrohr befestigt, welches mit Hilfe eines durchbohrten Gummistopfens mit einem zylindrischen Glasgefäß verbunden ist, das zur Aufnahme des Giftes dient. Durch eine zweite Durchbohrung des Gummistopfens ist ein kurzes gebogenes Glasrohr eingeführt, welches zur Einführung von Luft in den Giftrezipienten dient. Die Konstruktion gleicht also der einer gewöhnlichen Spritzflasche, bei welcher aber die Luftzufuhr durch eine Luftpumpe oder durch einen Gummiballon geschieht, wie solche bei den gewöhnlichen Sprayapparaten in Gebrauch sind.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß das Maximum der Antitoxinbildung etwa am 8. bis 10. Tag bei den Pferden erreicht wird. Um sich von dem Gang der Immunisierung zu überzeugen, ist es erforderlich, häufige Blutproben zu entnehmen, das Serum abzuscheiden und das letztere auf seinen Antitoxingehalt zu prüfen. Unbedingt erforderlich ist diese Blutprobe, nachdem das Maximum an Giftlösung, also etwa 600—700 *ccm*, injiziert worden sind. Zeigt die Blutprobe einen Antitoxingehalt von annähernd 400 Einheiten in 1 *ccm* oder darüber, so kann zur Blutentnahme geschritten werden.

Die Blutentnahme bei den immunisierten Pferden. Die Blutentnahme geschieht bei den Pferden durch Anstechen der Vena jugularis mit Hilfe einer geeigneten Blutkanüle. Die äußere Haut muß vor der Vornahme der Venensektion gründlich desinfiziert, ev. von Haaren befreit werden. Der Einstich erfolgt senkrecht zu dem Lumen der Vene. Das aus der Kanüle austretende Blut kann entweder direkt in einem darunter gehaltenen Gefäß aufgefangen werden, oder es kann ein besonderer Apparat zur Aufnahme des Blutes Verwendung finden, mit dessen Hilfe es möglich ist, jede bakterielle Verunreinigung durch Luftkeime auszuschalten. Man verbindet zu diesem Zweck die Blutkanüle mit einem gut sterilisierten Gummischlauch, an dessen unterem Ende sich ein verjüngtes Glasrohr befindet, welches durch die Öffnung im Glasdeckel eines Glaszylinders (Blutzylinder) geführt ist. Der Blutzylinder wird praktisch mit einem doppelten Deckel aus Glas, welcher in der Form einer PETRI-Schale gleicht, verschlossen. Die beiden Schalen sind durchbohrt; zur Aufnahme des Blutes werden beide Öffnungen übereinandergestellt, so daß man das verjüngte Glasrohr bequem durch sie hindurchstecken und das Blut in dem Zylinder auffangen kann. Nach Beendigung der Blutentnahme wird das Glasrohr aus dem Zylinder entfernt, und die Schalen werden so gedreht, daß die beiden Öffnungen nicht mehr übereinander stehen. Es wird hierdurch ein Verschuß des Blutzylinders erreicht. Nach vollendeter Blutentnahme wird die Blutkanüle aus der Vene gezogen, die Vene gut mit einem mit Alkohol getränkten Wattebausch abgewaschen und beobachtet, ob die Blutung sofort zum Stehen kommt. Meistens ist dies der Fall. Sollte jedoch ein Nachbluten stattfinden, so ist die Einstichstelle mit Hilfe einer Hautnadel zu umnähen und zu unterbinden.

Einem mittelstarken Pferd von 450—500 *kg* Körpergewicht kann man auf einmal 5—6 *l* Blut entnehmen und kann diese Operation im Lauf einer Woche noch 2mal wiederholen, so daß ein Pferd nach einer abgeschlossenen Immunisierungsperiode etwa 15—18 *l* Blut liefert.

Die Abscheidung des Serums aus dem Pferdeblut. Das Blut verbleibt nach dem Aderlaß in dem Blutzylinder an einem kühlen und dunkeln Ort, u. zw. so lange, bis die spontane Gerinnung des Blutes vollkommen eingetreten ist und das Serum sich als eine bernsteingelbe Flüssigkeit abgeschieden hat.

Man hat verschiedene Vorschläge gemacht, um die Ausbeute an Serum aus dem Blutkuchen zu erhöhen. Eine der gebräuchlichsten Methoden ist die, daß man auf den Blutkuchen nach der eingetretenen Gerinnung des Blutes eine Metallplatte legt, welche durch Gewichte beschwert wird. Die Metallplatte sinkt in den Blutzylinder allmählich hinab und preßt das Serum aus dem Blutkuchen aus. Die Ausbeute an Serum wird hierdurch tatsächlich um einige Prozent erhöht, jedoch bietet die Methode keine sehr wesentlichen Vorteile. Eine andere Methode ist die, an Stelle von Blutserum Blutplasma zu verwenden. Zu diesem Zweck bringt man in den Blutzylinder vor der Blutentnahme eine geringe Menge einer 1%igen Lösung von Natriumcitrat und fängt das Blut in dieser Lösung unter leichtem Schütteln des

Zylinders auf. Der Blutzylinder bleibt dann ebenfalls an einem kühlen und dunkeln Ort stehen, wobei sich die roten und weißen Blutkörperchen am Boden des Gefäßes abscheiden. Von dem Bodensatz kann die klare Blutflüssigkeit mit Hilfe eines Hebers abgezogen werden.

Hierbei ist jedoch nicht zu vergessen, daß das Blutplasma außer den Bestandteilen des Blutserums noch das Fibrinogen enthält. Man kann also ein derartig gewonnenes Blutplasma nicht verwenden, bevor man nicht das Fibrinogen beseitigt. Es geschieht dies am besten durch Erwärmen der Blutflüssigkeit auf 56°, wobei das Fibrinogen zur Abscheidung kommt. Die Trennung des abgeschiedenen Fibrinogens von der klaren Blutflüssigkeit geschieht mit Hilfe einer Zentrifuge (s. Bd. IV, 516 und Zentrifugen).

Nach den staatlichen Vorschriften über die Abgabe des Diphtherieserums in Deutschland muß das Serum entweder mit einem Konservierungsmittel versetzt oder in Trockenform abgegeben werden. Als Konservierungsmittel wählt man am besten 0,5 % iges Phenol oder 0,4 % iges m-Kresol. Diese Konservierungsmittel löst man am besten in 15 % Glycerin auf, so daß die Lösung 10–15 % des Konservierungsmittels enthält, und fügt von dieser Lösung so lange tropfenweise zu dem Serum hinzu, bis der gewünschte Gehalt erreicht ist. Das Hinzufügen der glycerinhaltigen Carbolsäure muß unter beständigem Schütteln geschehen. Nach der Versetzung mit Carbolsäure ist das Serum eigentlich zur Abfüllung in kleinen Dosen und zum Versand bereit, jedoch hat die Erfahrung gelehrt, daß es von Vorteil ist, niemals frisches, sondern erst abgelagertes Serum in den Verkehr gelangen zu lassen. Jedes antitoxische Serum zeigt unmittelbar nach der Entnahme aus dem Tierkörper die unangenehme Eigenschaft, an seinem Gehalt an Antitoxin eine spontane Abschwächung zu erleiden. Sie beträgt bei Serum von mittlerer Stärke von 400–500 A.-E. in 1 *ccm* 15–25 % und erreicht ihr Maximum etwa nach 8 Wochen. Aus diesem Grunde läßt man das Serum nach dem Zusatz eines Desinfektionsmittels 8 Wochen lang lagern, ehe man zur definitiven Prüfung, zur Abfüllung und zur Dosierung schreitet. Erst dann wird es in den Verkehr gegeben.

Um die Verluste an Antitoxin, welche durch die spontane Abschwächung bedingt sind, zu vermeiden, ist es vorteilhaft, das Serum in Trockenform überzuführen. Es muß dies aber selbstverständlich unter geeigneten Kautelen geschehen, da das Antitoxin das Erhitzen auf hohe Temperaturen nicht verträgt und da andererseits die Eiweißkörper des Blutserums bei Temperaturen zwischen 70–80° gerinnen. Das Eindampfen erfolgt am besten bei Temperaturen nicht über 37°, u. zw. im luftverdünnten Raum mit Warmwasserheizung. Hierzu dienen geeignete Vakuumapparate, von welchen eine ganze Reihe verschiedener Konstruktionen in Gebrauch sind (s. Trockenapparate) und in denen das Serum in eingestellten Glas- oder Metallschalen eingedampft wird. Der ganze Apparat kann gewöhnlich durch Dampf sterilisiert werden, ebenso wie er Vorrichtungen besitzt, durch welche jede bakterielle Verunreinigung des einzubringenden und getrockneten Materials verhindert werden kann. Getrocknete Serumpräparate bedürfen vor ihrer Verwendung der Auflösung in sterilem Wasser; der Trockengehalt des Serums beträgt im Durchschnitt etwa 10 %, so daß die Auflösung mit der 10fachen Wassermenge zu erfolgen hat.

Die Prüfung des Diphtherieserums und die staatliche Kontrolle. Nach der von EHRLICH ausgearbeiteten Prüfungsmethode geschieht die Feststellung des Antitoxingehalts eines Serums unter Zugrundelegung von besonders definierten Einheiten. Als die Einheit des Toxins haben wir bereits diejenige Menge einer Diphtheriegiftlösung kennen gelernt, welche in einem 100 Meer-schweinchen, von denen jedes ein Körpergewicht von 250 g besitzt, innerhalb von 4 Tagen zu töten. Diejenige Menge eines Diphtheriegiftes, welche genau diesem Werte entspricht, welche also 1 Toxineinheit enthält, wird als Prüfungsdosis des betreffenden Giftes bezeichnet. Dementsprechend versteht

man unter 1 Antitoxin-Einheit oder 1 A.-E. diejenige kleinste Menge eines Diphtherieserums, welche gerade dazu hinreicht, eine Toxineinheit zu neutralisieren, so daß das Gemisch beider, an Meerschweinchen verimpft, keinerlei Krankheitserscheinungen hervorbringt. Bei der praktischen Prüfung hat es sich als richtiger erwiesen, für die Einstellung eines Toxins nicht den Glat-Wert der Gift-Antitoxin-Mischung bei Meerschweinchen zu bestimmen, sondern vielmehr die Mischung derart herzustellen, daß sie nach subcutaner Injektion den Tod eines Meerschweinchens am vierten Tag nach der Injektion veranlaßt. Zu diesem Zwecke wird die oben definierte Prüfungsdosis, welche 100 tödliche Dosen für ein Meerschweinchen enthält, um eine tödliche Dosis zu erhöhen sein, so daß die wahre, in der Praxis benutzte Prüfungsdosis eines Testgiftes 101 tödliche Dosen für Meerschweinchen von 250 g enthält.

Ein Diphtherieserum, welches in 1 ccm genau 1 A.-E. enthält, wird als einfach normal oder kurz als „einfach“ bezeichnet. Die gesetzlichen Vorschriften für die Abgabe des Diphtherieserums in Deutschland verlangen, daß ein Diphtherieserum mindestens 350 A.-E. in 1 ccm enthält. Das am meisten gebräuchliche Serum ist 400 fach, enthält also 400 A.-E. in 1 ccm. Außer diesem Serum ist ein anderes hochwertiges in Gebrauch, welches 500 A.-E. in 1 ccm enthält. Die einzelnen Fabriken geben fernerhin noch höherwertige Sera – bis zu etwa 1000 A.-E. in 1 ccm – ab. Das in Deutschland in den Verkehr gebrachte Serum ist einer staatlichen Kontrolle unterworfen und wird von dem Institut für experimentelle Therapie zu Frankfurt a. M. geprüft. Erst wenn die positive Erklärung über die Zulässigkeit des Serums vom Prüfungsinstitut eingetroffen ist, darf zur Abfüllung des Serums geschritten werden. Die Abfüllung muß in besonderen Räumen unter allen aseptischen Kautelen vorgenommen werden. Von dem in den Verkehr gebrachten Serum werden vom Prüfungsinstitut in Frankfurt Proben entnommen und von Zeit zu Zeit auf Keimfreiheit geprüft. Serum, welches sich nachträglich als keimhaltig erweist, wird aus dem Verkehr zurückgezogen; um dies zu ermöglichen, trägt jedes Serumfläschchen eine bestimmte Kontrollnummer.

Das Prüfungsinstitut behält außerdem von jeder geprüften Serummenge eine Anzahl von Proben zurück und prüft sie in gewissen Zeitabschnitten nach, um eine ev. Abschwächung des Antitoxingehalts und andere Veränderungen festzustellen, die das Serum beim Lagern erfahren haben könnte. Beträgt die Abschwächung an Antitoxin in $\frac{1}{4}$ Jahr mehr als 20%, so wird das betreffende Serum gleichfalls aus dem Verkehr gezogen, seine Kontrollnummer wird in dem Reichsanzeiger bekanntgegeben, und die Fabrikationsstätten sind verpflichtet, es gegen frisches Serum in den Apotheken umzutauschen. Serum, welches 3 Jahre im Verkehr gewesen ist, verfällt eo ipso der Einziehung. Außer auf Antitoxingehalt wird das Serum im Prüfungsinstitut in Frankfurt auf absolute Keimfreiheit geprüft; ebenso wird der Gehalt an Carbonsäure oder anderen Konservierungsmitteln festgestellt. Weiterhin bestimmt das Prüfungsinstitut den Eiweißgehalt des Serums, wobei die Vorschrift gilt, daß die Höchstgrenze der Zulässigkeit 12 % Eiweiß beträgt. Alle Sera, welche den gesetzlichen Vorschriften nicht in allen Punkten entsprechen, werden zurückgewiesen und dürfen nicht in den Verkehr gebracht werden.

Von dem Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt werden zur Erleichterung der Prüfung und genauen Einstellung des Antitoxingehalts eines Serums Testpräparate abgegeben, u. zw. 1. ein Testgift mit genauer Angabe der Prüfungsdosis und 2. ein Test Antitoxin, welches eine ganz bestimmte Anzahl von A.-E. enthält, u. zw. wird das letztere in Trockenform abgegeben.

Die Abfüllung und die Dosierung des Serums. Nach gesetzlichen Vorschriften muß das Diphtherieserum in Deutschland in ganz bestimmten Abfüllungen abgegeben werden, welche sich nach ihrem Antitoxingehalt voneinander unterscheiden. Die Abfüllung geschah früher in Fläschchen, neuerdings in Ampullen. Jedes Fläschchen trägt den Namen der Fabrik, aus welcher das Serum herkommt, die Kontrollnummer des Serums, die Angabe, wieviel A.-E. in 1 ccm enthalten sind sowie die Angaben, wieviel ccm und wieviel A.-E. in der betreffenden Füllung enthalten sind. Es sind folgende Abfüllungen:

400fach				500fach „Hochwertiges Diphtherie-Serum“			
Nr. 0	Etik. gelb	0,5 ccm	200 A.-E.	Nr. 0 D	Etik. gelb	1 ccm	500 A.-E.
„ I	„ grün	1,5 „	600 „	„ II D	„ weiß	2 „	1000 „
„ II	„ weiß	2,5 „	1000 „	„ III D	„ rot	3 „	1500 „
„ III	„ rot	3,75 „	1500 „	„ IV D	„ violett	4 „	2000 „
„ IV	„ violett	5 „	2000 „	„ VI D	„ blau	6 „	3000 „
„ V	„ blau	7,5 „	3000 „	„ VIII D	„ gelbgestr.	8 „	4000 „
				„ XII D	„ grüngestr.	12 „	6000 „
				„ XVI D	„ rotgestr.	16 „	8000 „
750fach „Hochwertig“				Trockenpräparat			
Nr. XVIII D	Etik. goldgestr.	13 $\frac{1}{3}$ ccm	10000 A.-E.	1 $\frac{1}{3}$ g	7500fach	10000 A.-E.	
1000fach „Hochwertig“				1 „	10000fach	10000 „	
Nr. XVIII D	Etik. goldgestr.	10 ccm	10000 A.-E.				

Von diesen Abfüllungen sind die Füllungen Nr. 0, I und ID am hauptsächlichsten als Schutzdosen in Gebrauch. Für leichte und mittelschwere Diphtheriefälle kommen die Abfüllungen Nr. III bzw. IIID bis Nr. V bzw. VID zur Verwendung. Alle übrigen Abfüllungen, u. zw. namentlich die des hochwertigen Serums, pflegen von Ärzten nur bei sehr schweren Fällen und bei Bestehen von direkter

Lebensgefahr angewendet zu werden. Im allgemeinen allerdings hat sich in letzter Zeit eine Vorliebe für große Antitoxinmengen gezeigt, so daß auch die Füllungen, welche reichlich Antitoxin enthalten, in großer Menge Verwendung finden.

Serumkrankheit und Anaphylaxie. Schon kurz nach der Einführung der Serumtherapie bei Diphtherie machte man die Beobachtung, daß die Einspritzung des Serums nicht von allen Patienten gleich gut und anstandslos vertragen zu werden pflegt.

In einzelnen Fällen beobachtete man, u. zw. meist nach einer Inkubationszeit von 8–12 Tagen, das Auftreten von urticariaähnlichen Ausschlägen, welche von der Injektionsstelle ausgehen und sich sehr schnell auf dem Körper verbreiten. Es bilden sich Quaddeln, welche häufig blaß und von einem roten Hof umgeben sind. Der Ausschlag ist oft von starken Ödemen begleitet. Der Ausbruch des Exanthems tritt des öfteren sehr plötzlich auf und kann schon nach $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stunde eine sehr erhebliche Ausdehnung annehmen. Die Körpertemperatur des Patienten ist hierbei häufig gesteigert, die Lymphdrüsen in der Nähe der Injektionsstelle sind vergrößert und druckempfindlich. Es stellen sich außerdem schmerzhafte Schwellungen der Gelenke ein. Alle diese Symptome sind nur vorübergehender Natur und verschwinden meist nach 2–3 Tagen, ohne irgendwelche gesundheitliche Störungen für den Patienten zu hinterlassen.

Es muß besonders hervorgehoben werden, daß die geschilderten Erscheinungen erst 8–12 Tage nach der Injektion des Serums aufzutreten pflegen. Diese Symptome sind infolgedessen scharf zu unterscheiden von anderen Krankheitserscheinungen der gleichen Natur, welche die Patienten unmittelbar nach der Einspritzung, also ohne jede Inkubationszeit, befallen können. Auch diese Erkrankungen sind verhältnismäßig harmloser Natur, wiewohl sie das Allgemeinbefinden der Patienten recht ungünstig beeinflussen. Ganz anders können die Erscheinungen sein, wenn das Serum nicht subcutan oder intramuskulär, sondern direkt in die Blutwege gespritzt wird. Hier hat man, freilich nur in seltenen Fällen, die Beobachtung gemacht, daß derartige Einspritzungen mit Kollaps begleitete Zustände hervorgerufen haben, welche mit starker Herabsetzung der Körpertemperatur und starker Atemnot, in einzelnen Fällen sogar den Tod der Patienten herbeigeführt haben.

Den ganzen Komplex der geschilderten Symptome bezeichneten v. PRIQUET und SCHICK als „Serumkrankheit“ und heben hervor, daß die ursprüngliche Ansicht, daß die Erzeugung dieser Krankheitserscheinungen eine charakteristische Eigenschaft der antitoxischen Sera sei, vollkommen irrig ist, denn auch normales Tiereserum kann die gleichen Erscheinungen hervorbringen. Man weiß nunmehr, daß die Serumkrankheit, mag sie nun mit oder ohne Inkubationszeit auftreten, der Einverleibung von artfremdem Eiweiß in einen Organismus zuzuschreiben ist, u. zw. muß man das mit Inkubationszeit auftretende Serumexanthem einer angeborenen Überempfindlichkeit oder Idiosynkrasie einzelner Personen zuschreiben, während die ohne jede Inkubation unmittelbar nach der Einspritzung auftretende Krankheit auf eine erworbene Überempfindlichkeit schließen läßt, welche von PRIQUET und SCHICK als „Allergie“ bezeichnet wird. Die Allergie oder Anaphylaxie pflegt nur bei solchen Individuen zu bestehen, welche vorher bereits einmal mit dem Serum der gleichen Tierart, also meistens mit Pferdeserum, behandelt worden sind. Es liegt hier zweifellos das von THEOBALD SMITH an Meerschweinchen und Kaninchen genau studierte Phänomen vor, welches darin besteht, daß Meerschweinchen, welche mit ungemein geringen Mengen von Pferdeserum vorbehandelt sind, durch diese Vorbehandlung eine so hochgradige Überempfindlichkeit gegen Pferdeeiweiß erwerben, daß sie bei einer etwa 14 Tage später vorgenommenen Reinjektion mit 2–3 ccm Pferdeserum unter konvulsionsähnlichen Erscheinungen blitzartig zugrunde gehen.

Die durch eine Vorbehandlung mit Pferdeserum erworbene Überempfindlichkeit tritt, wie gesagt, 14 Tage nach dieser Erstinjektion auf und kann bei den betreffenden Individuen selbst jahrelang bestehen bleiben. Der Eintritt der Überempfindlichkeit wird vermieden, wenn man im Verlauf der Inkubation die Seruminspritzung öfter wiederholt. Von großem Interesse ist die Tatsache, daß man die Überempfindlichkeit mit dem Blutsrum eines überempfindlich gemachten Individuums auf andere normale Individuen übertragen kann, so daß die letzteren gleichfalls, u. zw. 24 Stunden nach der erfolgten Vorbehandlung, mit dem Serum des überempfindlichen Individuums anaphylaktische Erscheinungen zeigen, wenn man ihnen Serum derjenigen Tierart einspritzt, von welcher das zur Vorbehandlung des Individuums benutzte Serum stammte.

Das Auftreten der Serumkrankheit in der einen oder andern Form hat auf die Verbreitung und Anwendung der Serumtherapie der Diphtherie und anderer Infektionskrankheiten ungünstig gewirkt, und man hat nach Mitteln gesucht, um diese unangenehmen Nebenerscheinungen zu vermeiden. Das Verfahren, das Serum vor seiner Anwendung beim Menschen zu inaktivieren, d. h. längere Zeit auf 56–60° zu erhitzen, hat das Auftreten der Serumexantheme prozentual vermindert, konnte es aber weder ganz beseitigen, noch den Eintritt anaphylaktischer Erscheinungen hindern. Auch heute noch besteht die Gefahr des Serumexanthems, wogegen man die viel bedrohlichere Anaphylaxie dadurch zu vermeiden gelernt hat, daß man bei notwendigen Reinjektionen von Serum das einer andern Tierart anwendet. Man wird also beispielsweise Individuen, welche zur Vorbeugung mit Diphtherie-Pferde-

serum schutzgeimpft worden sind, falls sie trotz dieser prophylaktischen Impfung an Diphtherie erkranken, mit Diphtherieserum behandeln, welches durch Immunisierung von Hammeln oder Rindern gewonnen worden ist, oder man wird gut tun, für die Prophylaxe der Diphtherie überhaupt Diphtheriehammel- oder Diphtherierinderserum zu verwenden.

Die Technik der Herstellung solcher Sera ist im allgemeinen genau dieselbe wie die Technik für die Herstellung des Diphtheriepferdeserums. Die Herstellung ist nur mit der Schwierigkeit verbunden, daß Hammel und Rinder allgemein gegen Diphtherietoxin schwerer zu immunisieren sind als die Pferde, daß die Gewinnung des Blutserums dieser Tiere mit großen Schwierigkeiten verbunden ist und daß Hammel- und Rinderserum, wenigstens in frischem Zustand, für den Menschen eine etwas stärkere Giftigkeit besitzen als das Pferdeserum. Man umgeht die letztere Schwierigkeit dadurch, daß man die von Hammeln oder Rindern gewonnenen Sera vor der Abgabe eine Stunde lang auf 56–60° erhitzt oder sie mindestens 3 Monate lagern läßt, bevor man sie in den Verkehr bringt. Das im Handel befindliche Diphtheriehammelserum bzw. Diphtherierinderserum hat meistens nur 100 A.-E. in 1 ccm und eignet sich infolgedessen hauptsächlich für die Prophylaxe, da man bei seiner therapeutischen Verwendung zu große Serummengen einspritzen müßte.

Die Fabrikationsstellen des Diphtherieserums. Bald nach der Entdeckung des Diphtherieserums durch EMIL V. BEHRING fing man an, es in großem Maßstabe herzustellen, u. zw. hatte V. BEHRING die *M. L. B.*, welche damals bereits das von KOCH in die Praxis eingeführte Tuberkulin herstellten, mit der Erzeugung des Diphtherieserums betraut. Im Lauf der Zeit haben sich in Deutschland noch weitere Stellen mit der Herstellung dieses Serums befaßt, u. zw. zunächst *Schering, Merck*, später die Firma *RUETE-ENOCH*, Hamburg, sodann das *SÄCHSISCHE SERUMWERK*, Dresden, die *BEHRING-WERKE*, Marburg, und schließlich die Firma *CHEMISCHE FABRIK UND SERUMINSTITUT BRAM*, Oelzschau bei Leipzig.

Im Auslande wurde das Serum, an dessen Entdeckung der Leiter des PASTEURSchen Instituts, Professor ROUX, stark beteiligt ist, zunächst in Frankreich, u. zw. in Paris am Institut PASTEUR, ebenfalls schon in den Neunzigerjahren des vorigen Jahrhunderts hergestellt. In Frankreich gibt es keine weiteren Herstellungsstätten für das Serum, dagegen wird es zurzeit in fast allen Kulturstaaen, u. zw. hauptsächlich in staatlichen Instituten, erzeugt. In Amerika und in England ist die Erzeugung des Diphtherieserums hauptsächlich der privaten chemischen Industrie überlassen worden.

II. Das Tetanus- oder Wundstarrkrampfserum. Das erschreckende Krankheitsbild des Wundstarrkrampfes oder Tetanus ist schon von alters her bekannt. Man wußte, daß dieser Krankheitsprozeß stets nur dann auftritt, wenn die äußere Haut des Patienten verletzt ist oder Verwundungen irgendwelcher Art vorliegen, u. zw. namentlich kommt es zum Ausbruch dieser fast immer tödlich verlaufenden Erkrankung, wenn die Wunden mit Erde, Straßenschmutz oder Stallmist verunreinigt wurden, also wenn in die betreffenden Wunden Fremdkörper irgendwelcher Art gelangt sind. Die Ätiologie dieser Krankheit blieb lange Zeit vollkommen dunkel, ja es herrschte sogar darüber keine Einigkeit unter den Ärzten, ob der Wundstarrkrampf überhaupt zu den Infektionskrankheiten gerechnet werden dürfe. Die Frage nach der Übertragbarkeit des Tetanus wurde erst durch die Untersuchungen der Italiener CARLE und RATIONE gelöst, welchen es gelungen war, den Wundstarrkrampf von tetanischen Menschen auf kleine Versuchstiere zu übertragen. NIKOLAIER ergänzte und bestätigte die Arbeiten der italienischen Autoren und hatte fernerhin den Erfolg, daß er bei kleinen Versuchstieren durch Verimpfung von Gartenerde Tetanus erzeugen und in den Eiter der durch die Impfungen entstandenen Abscesse schlanke Stäbchen nachweisen konnte, welche er mit Recht für die Erreger des Tetanus ansprach. Der gleiche Bacillus wurde kurze Zeit darauf von ROSENBACH in der eiternden Blutbeule eines Patienten gefunden, welcher unter starken tetanischen Erscheinungen erkrankt war. Mit dem bacillenhaltigen Eiter vermochte ROSENBACH den Tetanus auch auf Versuchstiere zu übertragen. Die Züchtung

der Bacillen wollte ROSENBACH allerdings nicht gelingen. Erst 2 Jahre später, nachdem die klassischen Arbeiten von PASTEUR über die Anaërobiose erschienen waren, gelang es dem Japaner KITASATO, welcher damals im hygienischen Institut in Berlin unter Leitung von ROBERT KOCH arbeitete, unter Anwendung eines speziellen anaëroben Züchtungsverfahrens die schlanken Stäbchen auf festen und flüssigen Nährböden zu kultivieren. KITASATO stellte fernerhin durch Tierversuche fest, daß man mit Hilfe der von ihm erhaltenen Reinkulturen den Tetanus künstlich zu erzeugen imstande ist, so daß durch die Versuche KITASATOS der Schlußstein in der Erforschung der Ätiologie dieser bis dahin so rätselhaften und unerklärlichen Krankheit zweifellos und einwandfrei eingefügt worden war.

Bei diesen Untersuchungen fand KITASATO fernerhin, daß das vollkommen keimfreie Filtrat von Bouillonkulturen des Tetanusbacillus bei Versuchstieren ebenfalls tetanische Erscheinungen auszulösen vermochte. KITASATO zog hieraus den Schluß, daß in den Kulturfiltraten ein lösliches, von den Tetanusbacillen auf sekretorischem Wege produziertes Toxin enthalten sein muß. Durch die Entdeckung des löslichen Tetanustoxins gewann man für die Erklärung der Entstehung des Wundstarrkrampfes bei Menschen und Tieren ganz neue Gesichtspunkte. Durch Verletzung der äußeren Haut dringen Tetanuskeime in Gemeinschaft mit anderen Bakterien gleichzeitig mit Schmutz, Holzsplittern und Fremdkörpern beliebiger Art in den Organismus ein. Die Fremdkörper bewirken eine lokale Eiterung, sauerstoffbedürftige Bakterien kommen zu reichlicher Entwicklung, adsorbieren den Sauerstoff des Gewebes und bereiten hierdurch den Boden vor für die Entwicklung der anaëroben Tetanuserreger, deren Entwicklung bei Gegenwart von Sauerstoff vollkommen ausgeschlossen ist. Die Tetanusbacillen produzieren bei ihrer Entwicklung an der Eingangspforte zum Organismus, also streng lokalisiert, ein lösliches Toxin, welches durch Resorption in die Blut- und Lymphbahn des infizierten Organismus gelangt. Dieses Toxin ist die direkte und eigentliche Ursache der tetanischen Erscheinungen. Der Tetanus von Menschen und Tieren muß deshalb als eine typische Intoxikationskrankheit oder Toxikose angesprochen werden.

Für die therapeutische Bekämpfung des Wundstarrkrampfes wurde durch die Entdeckung des Tetanustoxins und die Aufklärung des Zustandekommens und des Verlaufs des Wundstarrkrampfes eine weite Perspektive eröffnet. BEHRING und KITASATO erkannten alsbald, daß die Bekämpfung des Tetanus auf antitoxischer, also serotherapeutischer Grundlage möglich sei. Es gelang ihnen zunächst, Tiere mit dem löslichen Tetanustoxin so weit zu immunisieren, daß sie ihnen die vielfach tödliche Minimaldosis applizieren konnten, ohne eine Erkrankung zu bewirken. Entnahmen sie diesen immunisierten Tieren Blut und übertrugen es auf andere nicht vorbehandelte Tiere, so erlangten diese hierdurch gleichfalls einen Schutz, u. zw. nicht nur gegen das Tetanustoxin, sondern ebenso gegen eine Infektion mit Reinkulturen von Tetanusbacillen. Die beiden Forscher erkannten alsbald, daß es namentlich das Blutserum ist, welchem diese immunisierende Eigenschaft innewohnt. Die Versuche an kleinen Tieren wurden nunmehr auf große Tiere, u. zw. namentlich auf Pferde übertragen, und es gelang nach Überwindung zahlreicher Schwierigkeiten, welche namentlich in der ungeheuren Empfindlichkeit des Pferdes gegen das Tetanustoxin ihren Grund hatten, ein in der Praxis verwendbares antitoxisches Tetanusserum herzustellen.

Herstellung des Tetanusserums. Ebenso wie die Herstellung des Diphtherieserums zerfällt die Erzeugung von Tetanusserum in 3 verschiedene Abschnitte, nämlich in die Gewinnung des Tetanustoxins in die Immunisierung der serumliefernden

Pferde und schließlich in die Blutabscheidung und eigentliche Serumdarstellung. Die Herstellung des Tetanusgiftes bedingt insofern gewisse Schwierigkeiten, als die Tetanusbacillen als obligate Anaerobier nur unter völligem Abschluß des Luftsauerstoffs gezüchtet werden können. Da die Züchtung zur Giftbildung auf flüssigen Nährböden, also auf sog. Nährbouillon, vorgenommen werden muß, so erreicht man den Ausschluß des Sauerstoffs am besten dadurch, daß man durch die mit Tetanus infizierte Bouillon so lange Wasserstoffgas hindurchleitet, bis aller Sauerstoff nachweislich verdrängt ist. Die zur Züchtung der Tetanusbacillen zu verwendende Bouillon besteht aus einer Auflösung von Handelspepton, 1,5–2 % (Pepton WITTE) und 0,5 % Kochsalz in Fleischwasser, welch letzteres durch Extraktion von 1 kg zerhacktem Rind- oder Pferdefleisch mit 2 l Wasser hergestellt worden ist.

Die zur Züchtung der Tetanusbacillen bestimmten Kolben werden nach dem Beimpfen durch einen Gummistopfen verschlossen, welch letzterer eine doppelte Durchbohrung zur Aufnahme eines Systems von Glasröhren besitzt, durch welche Wasserstoff aus einem KIPPSchen Apparat durch die in dem Kolben enthaltene Bouillon so lange geleitet wird, bis die Luft aus der Flüssigkeit und dem Kolben vollkommen verdrängt ist (Abb. 170). Die so präparierten Gefäße werden durch



Abb. 170. Vorrichtung zur Herstellung von Tetanusbacillenkulturen.

Abschmelzen der Glasrohre oder besser dadurch verschlossen, daß man die Enden der außerhalb der Kolben nach unten umgebogenen Glasrohre in Quecksilber eintaucht. Die Kolben werden sodann in Thermostaten gebracht, wo sie 8–10 Tage lang bei einer Temperatur von 37° verbleiben. Nach Ablauf dieser Zeit enthält die Kulturflüssigkeit reichliche Mengen

von Tetanusbacillen und Tetanussporen. Zur Abtötung der Keime wird die Bouillon nach Entfernung des Wasserstoffs am besten mit 0,5 % Carbolsäure versetzt und mit Toluol überschichtet. Die so gewonnene Flüssigkeit kann ohne weiteres zur Immunisierung von Pferden gebraucht werden, wiewohl in ihr noch reichlich entwicklungsfähige Tetanussporen enthalten sind. Will man auch diese entfernen und eine vollkommen keimfreie Giftlösung erhalten, so muß eine Filtration durch Kerzen vorgenommen werden, bei welcher man jedoch den Sauerstoff von der Tetanusbouillon fernhalten muß. Es geschieht dies dadurch, daß man den zur Filtration erforderlichen Druck durch ein indifferentes Gas, u. zw. am besten durch Stickstoff erzeugt. Von einer nach der einen oder andern Methode gewonnenen Giftlösung genügt in der Regel $\frac{1}{40000}$ ccm, um eine Maus, und $\frac{1}{4000}$ ccm, um ein Meerschweinchen unter starken tetanischen Erkrankungen innerhalb von 3–4 Tagen zu töten. Die tetanischen Erscheinungen pflegen bei den vergifteten Tieren nach einer Inkubationszeit von 16–24 Stunden aufzutreten. Auch für Pferde besitzt ein solches Kulturfiltrat eine ungeheure Giftigkeit. Im Verlauf der Versuche zur Herstellung wirksamer Tetanussera ist es wiederholt beobachtet worden, daß $\frac{1}{10000}$ ccm eines solchen Toxins ausreicht, um bei Pferden einen zum Tod führenden Tetanus auszulösen. Das Gift wirkt nur von der Blutbahn aus, d. h. nur bei subcutaner, intramuskulärer oder intravenöser Einspritzung. Per os eingegeben, ist es vollkommen unwirksam. Da zur Immunisierung der Pferde und zur Erzeugung eines für die Praxis brauchbaren Tetanusserums von ausreichender Stärke in vielen Fällen sehr große Mengen Giftes notwendig sind, so hat man zahlreiche Versuche

darüber angestellt, auf welche Weise es möglich ist, das Tetanustoxin aus den Kulturfiltraten von Tetanusbacillen zu isolieren oder wenigstens in konzentrierter Form herzustellen. Diese Versuche sind insofern mißglückt, als es bisher nicht gelungen ist, das Tetanustoxin in reiner Form zu gewinnen; dagegen erzielt man erhebliche Konzentrationen des Giftes dadurch, daß man die Tetanusbouillon mit Ammonsulfat sättigt und den sich an der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidenden Niederschlag nach sorgfältiger Befreiung des anhaftenden Ammonsulfats im Exsikkator trocknet. Man erhält auf diese Weise ein braungelb gefärbtes Pulver, dessen 10%ige Lösung ungefähr den 10fachen Giftwert besitzt wie die ursprüngliche Bouillon.

Die Immunisierung der Pferde mit Tetanustoxin. Die größte Schwierigkeit bei der Immunisierung von Pferden mit Tetanustoxin bildet die Erzeugung einer genügenden Grundimmunität unter Vermeidung des Auftretens tetanischer Krankheitserscheinungen bei den Pferden. Man erreicht dies einmal dadurch, daß man die Immunisierung mit ungeheuer kleinen Mengen des Giftes, also etwa mit Verdünnungen von 1:100000 beginnt, und dann in rascher Folge, vielleicht an jedem zweiten Tag höhere Dosen einspritzt, bis man schließlich das unverdünnte Gift injizieren kann, ohne daß diese Einspritzungen schädigende Wirkungen auf die Tiere haben oder Tetanus auslösen. Dieser Weg ist sehr langwierig und insofern für das Leben der Pferde gefährlich, als sehr häufig, sobald man zu höheren, die tödliche Minimaldosis für Pferde überschreitenden Giftmengen kommt, Tetanus ausgelöst wird, der nicht selten zum Tod der Versuchstiere führt. Man hat deshalb viele Vorschläge gemacht, um die Schaffung einer Grundimmunität abzukürzen oder ungefährlich zu gestalten. Einer dieser Vorschläge besteht darin, daß man das Tetanustoxin zur Anfangsimmunisierung durch Einwirkung von Jodtrichlorid abzuschwächen versuchte. Der Erfolg dieser Versuche war nicht sehr groß, und man hat die Methode sehr bald wieder verlassen. Weit besser gelingt die Verleihung der Grundimmunität dadurch, daß man den Pferden vor Beginn der Giftbehandlung Injektionen von einigen hundert Antitoxineinheiten Tetanusserum macht. Hierdurch kann man die Toxinbehandlung von Anfang an mit großen Dosen beginnen und bedeutend beschleunigen. Mit Hilfe der Kulturfiltrate gelingt es nur in seltenen Fällen, wirklich hochwertige Tetanussera zu erzielen; denn die Pferde weisen sehr beträchtliche individuelle Schwankungen auf, so daß nicht alle Pferde nach beendeter Immunisierung, d. h. nachdem sie das Maximum an Kulturfiltraten erhalten haben, bereits ein brauchbares Serum liefern. Auch bei wiederholter periodischer Behandlung wird nur von wenigen Pferden ein gutes Serum erreicht. Weit besser gestalten sich die Resultate, wenn man die Immunisierung mit Kulturfiltraten nur bis zu einem gewissen Punkt ausdehnt, also beispielsweise so weit, bis die Pferde 400 *ccm* des Giftes gut vertragen, und dann, selbstverständlich unter genauer Beobachtung der eingespritzten Toxinmengen, zur Injektion der oben beschriebenen Ammonsulfatfällung übergeht. Aber auch hierbei ist die Antitoxinbildung bzw. die Ausscheidung des Antitoxins in das Blut bei den Pferden mit Schwierigkeiten verbunden. Brauchbares Tetanusserum liefern die Pferde meistens erst nach einer Behandlung von vielen Monaten, ja oft sogar erst nach mehreren Behandlungsperioden, von welchen jede 2–3 Monate in Anspruch genommen hat. Die individuellen Schwankungen und damit die Schwierigkeiten der Gewinnung eines brauchbaren Tetanusserums sind allerdings im allgemeinen geringer als die Schwierigkeiten der Gewinnung hochwertiger Diphtheriesera. Es hat sogar den Anschein, als ob schließlich jedes Pferd brauchbares Tetanusserum zu liefern imstande ist, während zur Bildung von Diphtherie-Antitoxin, wie wir gesehen haben, nur eine sehr beschränkte Anzahl von Pferden befähigt ist.

Die Gewinnung des Blutes und die Abscheidung des Serums. Die Gewinnung des Blutes von gegen Tetanus immunisierten Pferden und die Abscheidung des Serums aus diesem Blut geschieht in derselben Weise wie die des Diphtherieserums, und es kann infolgedessen auf ihre eingehende Schilderung verzichtet werden. Ebenso wie das Diphtherieserum gelangt auch das Tetanusserum mit einem konservierenden Zusatz von Carbolsäure oder m-Kresol in den Handel. Auch hat man es durch Eintrocknen im luftverdünnten Raum in Trockenform übergeführt und diese Trockenpräparate in den Verkehr gebracht.

Die Bestimmung des Antitoxingehalts im Tetanusserum wird weiter unten eingehend erörtert werden. Der Antitoxingehalt des Tetanusserums erfährt unmittelbar nach seiner Gewinnung aus dem Blut immunisierter Pferde eine rasche Abschwächung, welche sich nach Verlauf von etwa 14 Tagen nach der Blutentnahme verlangsamt, aber immerhin noch bis etwa 2 Monate nach der Darstellung andauert. Aus diesem Grunde ist man übereingekommen, nur Tetanusserum, welches älter ist als 2–3 Monate, in den Verkehr zu bringen. Diese eigenartige spontane Abschwächung des Antitoxingehalts eines Tetanusserums hat hauptsächlich dazu Veranlassung gegeben, daß man zur Herstellung von löslichen Trockenpräparaten des Serums übergegangen ist. Man hatte geglaubt, hierdurch alle Schwierigkeiten der Abschwächung zu umgehen und dauernd haltbare Präparate zu erhalten. Aber auch dieses Serum erleidet beim Lagern eine allmähliche Abschwächung seines antitoxischen Wirkungswertes und besitzt außerdem noch den Nachteil, daß es beim längeren Aufbewahren, zumal wenn es dem Sauerstoff der Luft ausgesetzt ist, seine Löslichkeit in Wasser oder physiologischer Kochsalzlösung oft vollkommen einbüßt. Man hat dieser Schwierigkeit dadurch zu begegnen gesucht, daß man das Trockenserum in evakuierten Ampullen in den Handel brachte, wodurch die Löslichkeit des Serums immerhin bedeutend länger erhalten blieb.

Die Prüfung des Tetanustoxins und des Tetanusantitoxins. Die Prüfung des Tetanustoxins geschieht am einfachsten an weißen Mäusen. Zum Zweck der Prüfung erhalten weiße Mäuse subcutane Einspritzungen der Toxinlösung; den Prüfungen wird die BEHRINGSCHE Tetanustoxineinheit zugrunde gelegt. Nach v. BEHRING bezeichnet man als Tetanustoxineinheit diejenige Menge eines Tetanusgiftes, welche 4 Millionen weiße Mäuse von je 10 g Körpergewicht bei subcutaner Injektion in 4–5 Tagen unter den charakteristischen Erscheinungen des Tetanus tötet oder von welcher der 4millionste Teil die tödliche Minimaldosis für 10 g Mäuselebensgewicht repräsentiert. Ein Gift, von welchem 1 ccm diese Eigenschaft besitzt, wird als einfach-normal bezeichnet.

Ganz analog bezeichnet man als Antitoxineinheit (A.-E.) diejenige Menge eines Tetanusserums, welche eine Toxineinheit zu neutralisieren vermag, und bezeichnet ein Serum, in welchem diese Antitoxineinheit (A.-E.) oder Immunisierungseinheit (I.-E.) in 1 ccm enthalten ist, als einfach-normal oder einfach.

Die Prüfung des Antitoxins geschieht im Mischungsversuch, d. h. Toxin und Antitoxin werden miteinander im richtigen Mengenverhältnis im Reagensglas gemischt. Von dieser Mischung werden bestimmte Mengen an weiße Mäuse verimpft; entspricht die Antitoxinmenge in der Mischung der zugefügten Giftmenge, so dürfen bei der Maus keinerlei Krankheitserscheinungen auftreten, verringert man dagegen den Serumzusatz oder erhöht den Giftgehalt der Mischung um geringe Mengen, so werden von dem Gift tetanische Erscheinungen hervorgerufen, welche bei genügendem Giftüberschuß den Tod des Versuchstiers herbeiführen.

Im staatlichen Prüfungsinstitut in Frankfurt a. M. ist folgender Prüfungsmodus in Gebrauch. Infolge der großen Labilität eines Tetanustoxins gründete EHRLICH die Prüfung des Tetanusserums auf die Benutzung eines Standard- oder Testantitoxins, welches im staatlichen Prüfungsinstitut nach besonderen Methoden konserviert wird und von dort zu vergleichenden Prüfungen bezogen werden kann. Es befindet sich in evakuierten Röhren als Trockenpräparat und ist so dosiert, daß jedes Röhrchen 1 I.-E. enthält.

Mit Hilfe eines Testantitoxins ist die Möglichkeit gegeben, den Antitoxingehalt eines jeden beliebigen Tetanusserums genau zu dosieren. Für jede an weißen Mäusen vorzunehmende Prüfung benutzte man den 1000. Teil einer A.-E. Man löst also beispielsweise den Inhalt eines Röhrchens des Frankfurter Testpräparats in 100 ccm Wasser auf und fügt zu je 1 ccm dieser Lösung wechselnde Mengen eines beliebigen Tetanustoxins, also beispielsweise 0,5, 0,75, 1,0, 1,5 und 2 ccm in passenden Eprovetten hinzu und setzt zu jeder dieser Mischungen so viel steriles Wasser, daß das Volumen in allen Röhrchen genau 4 ccm beträgt.

Zur Anfertigung einer zweiten Reihe von Antitoxin-Toxin-Mischungen, die man im Gegensatz zu der Kontrollreihe mit Testantitoxin als „Prüfungsreihe“ bezeichnet, verwendet man nun das zu

prüfende Tetanusserum. Ist dessen Antitoxingehalt mit 4 A.-E. für 1 *ccm* Serum angegeben (4fach), so hat man 1 *ccm* dieses Serums mit 400 Tl. Wasser zu verdünnen, so daß 0,1 *ccm* dieser Verdünnung 0,001 A.-E. enthält. Je 1 *ccm* dieser Verdünnung muß nunmehr mit 0,5, 0,75, 1,0, 1,5 und 2 *ccm* desselben Tetanusgiftes, welches man zur Anfertigung der Mischungen für die Kontrollreihe benutzt hat, versetzt und jede einzelne Mischung mit Wasser auf 4 *ccm* aufgefüllt werden.

Von den Verdünnungen beider Reihen werden nunmehr 0,4 *ccm* zwei Reihen von je 5 weißen Mäusen subcutan, u. zw. am Bauch in der Richtung des rechten Hinterbeins injiziert. Beide Reihen von Mäusen bleiben 6 Tage lang in Beobachtung. Das Resultat der Impfung wird jeden Tag zur gleichen Stunde registriert; stimmen beide Reihen vollkommen überein, d. h. treten bei den Mäusen, welche die gleichen Gift Dosen erhalten haben, an den gleichen Tagen tetanische Erscheinungen von gleicher Stärke auf und erfolgt der Tod einzelner Tiere nach Ablauf eines gleichen Zeitintervalls, so enthält das zu prüfende Tetanusserum genau 4 A.-E. in 1 *ccm*. Fällt die Prüfung dagegen zugunsten des zu prüfenden Serums aus, indem von der Prüfungsreihe weniger Tiere erkranken und am sechsten Tag mehr Tiere am Leben bleiben als in der Kontrollreihe, so ist das zu prüfende Serum hochwertiger, im entgegengesetzten Fall schwächer als 4fach.

Was nun das zu den Prüfungen verwendete Toxin anbelangt, so hat es sich im allgemeinen nicht als angängig erwiesen, einfache Kulturfiltrate hierzu zu verwenden. Denn diese enthalten im allgemeinen so geringe Mengen von Toxin, daß man für die Prüfungen unverhältnismäßig große Volumina verwenden muß, und haben außerdem den Nachteil, daß sie nur eine sehr geringe Haltbarkeit besitzen, so daß sich bei ihnen nach kurzer Zeit eine starke Abschwächung ihres Giftwertes bemerkbar macht. Man verfährt infolgedessen praktisch so, daß man das keimfreie Filtrat oder Zentrifugat einer Giftbouillon mit festem Ammonsulfat sättigt, den sich ausscheidenden Niederschlag nochmals in Wasser löst und abernals durch Sättigung mit Ammonsulfat aus der Lösung abscheidet. Das Produkt der zweiten Ammonsulfatfällung wird auf Tontellern von der überschüssigen Ammonsulfatlösung befreit und in Vakuumexsiccatoren über Schwefelsäure scharf getrocknet. Von dem auf diesem Wege erhaltenen staubförmigen Pulver fertigt man eine etwa 10%ige Lösung an und verfällt sie in Probier-röhrchen zu je 1 *ccm*. Die Probier-röhrchen bringt man wiederum in einen Vakuumexsiccator, worin sie so lange verbleiben, bis alles Wasser verdunstet ist. Nach vollkommenem Trocknen des Giftes schmilzt man die Röhrchen an der Flamme zu und bewahrt sie als Testgift auf. Für die Prüfungen wird das Toxin in Wasser gelöst und sein Giftwert an weißen Mäusen annähernd eingestellt. Da das auf diese Weise hergestellte Testgift eine ziemlich unbegrenzte Haltbarkeit besitzt, so kann man bei den in der oben beschriebenen Weise angestellten Serumprüfungen den Wert eines Serums auch dann aus den beiden Versuchsreihen, nämlich der Kontroll- und der Prüfungsreihe, ablesen, wenn der Gehalt des Serums mit den Angaben nicht vollkommen übereinstimmt oder wenn es sich um die Prüfung eines Serums von unbekanntem Gehalt an Antitoxin handelt.

Die staatliche Kontrolle des Tetanusserums. Das in Deutschland zur Abgabe gelangende Tetanusserum unterliegt der obligatorischen Prüfung durch das staatliche Prüfungsinsitut in Frankfurt a. M.

Die Prüfungen erstrecken sich auf die Bestimmung des Antitoxingehalts, auf die Feststellung der Keimfreiheit und der Unschädlichkeit des Serums und schließlich auf die Bestimmung des Eiweißgehalts des Serums. Die Bestimmung des Antitoxingehalts geschieht nach dem oben genau geschilderten Prüfungsmodus. Zur Feststellung der Keimfreiheit wird das Serum durch Übertragung auf Nährbouillon und durch Verimpfung auf Agar-Agar-Röhrchen in hoher Schicht auf die ev. Gegenwart von aeroben und anaeroben Keimen geprüft. Die Anwesenheit eines einzigen Keimes im Serum genügt, um seine Zulassung zu verweigern.

Die Unschädlichkeit des Serums wird dadurch festgestellt, daß es in Mengen von 0,5 *ccm* an weiße Mäuse und 10 *ccm* an Meerschweinchen durch intraperitoneale Injektion verimpft wird. Die Prüfung verfolgt den Zweck, nicht nur die Abwesenheit von Tetanuskeimen festzustellen, sondern gleichzeitig zu ermitteln, ob das Serum nicht mehr als den gesetzlich zugelassenen Konservierungszusatz von 0,5% Carbonsäure oder 0,4% m-Kresol enthält. Die Mäuse dürfen an schwachen Intoxikationskrämpfen erkranken, müssen aber am Leben bleiben. Die injizierten Meerschweinchen müssen 10 *ccm* des Serums glatt vertragen. Der Eiweißgehalt des Tetanusserums darf die Norm von 10–12% nicht übersteigen. Die zulässige Stärke des Serums war früher durch Ministerialerlaß auf 4 und 6 A.-E. in 1 *ccm* festgesetzt worden, u. zw. galt die Bestimmung, daß das 4fache Serum ausschließlich für die Anwendung in der Veterinärmedizin bestimmt war, während das 6fache Serum für die Anwendung beim Menschen reserviert bleiben sollte. Während des Krieges haben diese Bestimmungen eine Abänderung insofern erfahren, als für die Anwendung des Tetanusserums als Schutzmittel auch das 4fache Serum zur Anwendung beim Menschen zugelassen wird, ja daß sogar ein Serum mit nur 2 I.-E. in 1 *ccm* für die Zwecke der Schutzimpfung verwendet werden darf. Das 4- und 6fache Serum wird neuerdings hauptsächlich für Heilzwecke angewendet. Das 2fache Tetanusserum wird wahrscheinlich in Zukunft nicht mehr zur Verwendung gelangen, so daß für die Abgabe des Tetanusserums noch folgendes gesetzlich festgelegte Schema einzuhalten ist:

Tetanusantitoxin.

4fach Nr. I	Fläschchen zu 5 <i>ccm</i> =	20 A.-E.	4fach Nr. IV	Fläschchen zu 100 <i>ccm</i> =	400 A.-E.
" " II	" " 25 " =	100 "	6fach " I D	" " 3 1/3 " =	20 "
" " III	" " 50 " =	200 "	" " II D	" " 16 2/3 " =	100 "

Die Bedeutung des Tetanusserums für die Bekämpfung des Wundstarrkrampfes. Schon kurz nach seiner Entdeckung wurde von BEHRING und KITASATO, ebenso auch von dem italienischen Forscher TIZZONI hervorgehoben, daß die Hauptbedeutung des Tetanusserums in seiner prophylaktischen Anwendung zur Verhütung von Wundstarrkrampf bei verwundeten Tieren und Menschen besteht. Von Anfang an war es den Erfindern des Tetanusserums bewußt, daß die Heilung

eines bereits ausgebrochenen Wundstarrkrampfes durch das Serum eine sehr schwierige Aufgabe sei; die Erfinder des Serums schlossen dies aus zahlreichen Tierexperimenten, bei welchen es sich gezeigt hatte, daß die Verhütung des Tetanus eine verhältnismäßig leichte Aufgabe ist, während die Heilung nach bereits bestehenden tetanischen Erscheinungen nur in den seltensten Fällen gelingt. Von den Erfindern sowohl wie von den Herstellern des Tetanusserums war in Veröffentlichungen und Prospekten auf diese Eigenschaft des Tetanusserums hingewiesen worden. Es konnte hierdurch aber nicht verhindert werden, daß man nach Ausbruch des Weltkriegs im Jahre 1914 immer noch an die Möglichkeit der Heilung des Wundstarrkrampfes durch das Tetanusserum glaubte und infolgedessen die Anwendung des Serums nach eingetretenen Verwundungen als Schutzmittel vernachlässigte. Der Bedeutung des Tetanusserums als Schutzmittel gegen den Wundstarrkrampf war so wenig Beachtung geschenkt worden, daß man zu Beginn des Weltkriegs noch nicht dafür gesorgt hatte, daß unserer Medizinal-Heeresleitung große Mengen von Tetanusantitoxin zur Verfügung standen. Die verhältnismäßig geringen Quantitäten an Serum, welche an den Herstellungsstätten vorhanden waren, wurden beim Auftreten des Tetanus bei unseren Verwundeten für zwecklose Heimimpfungen verbraucht und waren nur allzu-rasch erschöpft. Als nun der Tetanus bei den Verwundeten zu Anfang des Krieges in geradezu erschreckender Weise überhandnahm und unverhältnismäßig große Verluste kostete, wurde man gezwungen, zur Einführung der allgemeinen Schutzimpfung bei jeder Verletzung überzugehen. Es war dies naturgemäß mit großen Schwierigkeiten verknüpft, da es an den notwendigen Serum-mengen mangelte. Von den Erzeugungsstellen des Tetanusserums war in dieser Beziehung zu Anfang und während des Verlaufs des Krieges eine geradezu enorme Leistung vollbracht worden. Es gelang in verhältnismäßig kurzer Zeit, sehr große Mengen von Tetanusserum herzustellen, so daß schon im zweiten Kriegsjahr jeder Verwundete im deutschen Heer mit Tetanusserum prophylaktisch behandelt werden konnte. Wie groß diese Aufgabe war, kann man daraus ermesen, daß allein von einer Erzeugungsstelle in jedem Monat 300 000–350 000 Schutzdosen Tetanusserum zur Abgabe gelangen. Eine Schutzdosis Tetanusserum soll mindestens 15 A.-E. enthalten. Von einem 2fachen Serum gehören hierzu $7\frac{1}{2}$ cm, d. h. es mußten, um die monatlichen Mengen von 350 000 Schutzdosen zu beschaffen, 2625 l Tetanusserum herbeigeschafft werden. Es entspricht dies einer Blutmenge von annähernd 4000 l, zu deren Lieferung mindestens 400 Pferde erforderlich sind. Wenn man dieses Zahlenmaterial überblickt, wird man sich eine Vorstellung davon machen können, welche Leistungen man während des Krieges von den deutschen Serum-instituten verlangt hat.

Die Erfolge, welche das Tetanusserum während des Krieges gezeitigt hat, stellen seiner Leistungsfähigkeit als Schutzmittel ein glänzendes Zeugnis aus. Nach der allgemeinen Einführung des Tetanusserums als Schutzmittel, d. h. nachdem man dazu übergegangen war, einem jeden Verwundeten, ganz unabhängig von der Schwere seiner Verletzungen, Tetanusserum prophylaktisch zu injizieren, war der Wundstarrkrampf aus dem deutschen Heer so gut wie vollständig verschwunden; es sind seit Herbst 1915 nur ganz vereinzelte Todesfälle an Tetanus zu verzeichnen gewesen.

Ebenso glänzend wie bei seiner Anwendung beim Menschen ist die Leistung des Tetanusserums zur Vernichtung des Wundstarrkrampfes bei Pferden. Auch hier hatte man schon lange die Beobachtung gemacht, daß in allen denjenigen Pferdebeständen, welche regelmäßig und dauernd mit Tetanusserum schutzgeimpft wurden, Verluste durch Tetanus nicht mehr vorkamen. Besondere Beachtung verdienen hierbei solche Bestände, bei welchen die Pferde durch die Arbeit, die sie verrichten, leicht in die Gefahr kommen, Verletzungen der äußeren Haut davonzutragen. So hatte beispielsweise der Pferdebestand der städtischen Müllabfuhr in Berlin in früheren Jahren stets große Verluste an Pferden durch Wundstarrkrampf aufzuweisen; nach der Einführung der systematischen Schutzimpfung war hierin vollständige Abhilfe geschaffen. Todesfälle an Tetanus unter diesen Pferden gehören seitdem zu der größten Seltenheit.

Die Herstellungsstätten des Tetanusserums. Bald nach seiner Entdeckung durch v. BEHRING wurde die Herstellung des Tetanusserums in größerem Umfang von M. L. B. aufgenommen. Diese blieben lange Zeit die einzigen Hersteller in Deutschland. Erst nach Ausbruch des Krieges befaßten sich auch andere Institute mit der Fabrikation des Tetanusserums. Als solche seien hier genannt: SERUMLABORATORIUM RUETE-ENOCH, Hamburg, das SÄCHSISCHE SERUMWERK in Dresden und die BEHRING-WERKE in Marburg.

In Italien wird das Serum von TIZZONI in Mailand hergestellt, in Frankreich im PASTEUR-INSTITUT, in der Schweiz in dem STAATLICHEN SERUM- UND IMPFINSTITUT in Bern; in den Vereinigten Staaten von Amerika befaßt sich eine ganze Reihe von Fabriken mit der Herstellung des Serums.

In Italien, Frankreich und in der Schweiz hat man die deutschen Einheiten als Maßstab für das Serum angenommen, während für Amerika eine besondere, von ROSENAU ausgearbeitete Prüfungsvorschrift mit besonderen Maßeinheiten in Kraft ist. Es ist hierbei zu beachten, daß die amerikanische Einheit für das Tetanustoxin und -antitoxin ca. 65mal kleiner ist als die deutsche Einheit. Man hat also, um die Möglichkeit des Vergleichs zu haben, die amerikanischen Angaben durch 65 zu dividieren, um festzustellen, welchen Wert ein amerikanisches Serum, ausgedrückt in deutschen A.-E., besitzt. Ein 260faches amerikanisches Tetanusserum würde demnach unserem 4fachen Tetanusserum an antitoxischer Stärke gleichkommen.

III. Serum gegen den Botulismus (Antibotulismusserum). Der Botulismus ist ein Krankheitsprozeß, welcher meistens nach dem Genusse von konservierten Fleischwaren, u. zw. namentlich von Räucherwaren, aufzutreten pflegt. Die ersten Symptome des Botulismus äußern sich meist 12–16 Stunden nach dem Genusse des verdorbenen Fleisches; sie bestehen zunächst in dem Auftreten von Erbrechen und Durchfällen, wobei sich ein brennendes Durstgefühl bemerkbar macht. In dem

weiteren Verlaufe der Erkrankung treten Lähmungserscheinungen der Extremitäten und Störungen am Herzen, begleitet von starker Atemnot auf, welche in vielen Fällen zum Tode der Patienten führen. Zum Zustandekommen des Botulismus ist es durchaus nicht erforderlich, daß die genossenen Fleischwaren die äußeren Kennzeichen des Verdorbenseins an sich tragen, wiewohl die selbstverständliche Voraussetzung der Gegenwart von Botulismuskernen in Fleisch- oder Wurstwaren die ist, daß das betreffende Fleisch, aus welchem die Produkte hergestellt wurden, sich vor der Verarbeitung zu Wurst oder vor dem Einsalzen oder Räuchern bereits in mehr oder minder starker Fäulnis befand. Der *Bacillus botulinus* gehört zur Klasse der Fäulniserreger, u. zw. zu jenen Bacillen, welche nur unter strenger Abgeschlossenheit vom Sauerstoff der Luft ihr Dasein zu fristen vermögen. Durch das Salzen und Räuchern, durch welches man die oberflächlichen Partien von verdorbenem Fleisch von lebenden Bacillen befreit und für die Luft undurchdringlich macht, werden die günstigen Wachstumsbedingungen für die Botulismuskern im Inneren des Fleisches, u. zw. namentlich in der Nähe der Knochen geschaffen, welche sich hier trotz des Einsalzens und Räucherns üppig entwickeln und gleichzeitig ihr Toxin absondern können. Die Krankheitssymptome des Botulismus werden hauptsächlich durch das sekretorische Gift der Botulismuskern hervorgerufen. Es lag deshalb nahe, nach Analogie des Diphtherie- und Tetanusserums auch gegen den Botulismus ein wirksames antitoxisches Serum herzustellen.

Das Botulismusgift. Zur Züchtung der Botulismuskern auf künstlichen Nährböden verfährt man ähnlich wie zur Züchtung der Tetanusbacillen, d. h. man schließt bei der Züchtung die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft nach Möglichkeit aus. Man erreicht dies, ebenso wie bei der Züchtung der Tetanuskerne, entweder durch Erzeugung einer Wasserstoffatmosphäre in den zur Kultivierung der Botulismuskern bestimmten Gefäßen oder dadurch, daß man die Oberfläche der Nährböden mit einer Schicht von Paraffinöl versieht. Was die Nährböden anbelangt, so unterscheiden sie sich nur unwesentlich von den zur Züchtung der Diphtherie- oder Tetanusbacillen angegebenen Nährsubstraten. Fleischwasser-Peptonbouillon wird in allen Fällen ein gutes Wachstum der Botulismuskern ergeben, wenn man Bedacht darauf nimmt, den Nährböden eine Alkaleszenz zu geben, welche ungefähr 5–10 ccm normaler Sodalösung auf 1 l entspricht. Verschiedene Autoren gaben spezielle Nährböden für die Botulismuskern an, so z. B. VAN ERMENGHEM einen aus Schweinefleisch und Pepton unter Zusatz von 1% Dextrose und 2% Gelatine bereiteten Nährboden, während FORSMANN eine Bouillon aus Hammelfleisch bevorzugt. Letzterer macht noch die weitere Angabe, daß zur Gewinnung eines guten Botulismusgiftes die Bacillen nicht von flüssigen Kulturen auf die zur Giftgewinnung bestimmten Nährböden übertragen werden dürfen, sondern daß man auf festen Nährböden gewonnene Ausgangskulturen zur Übertragung benutzen muß. Diese Angabe von FORSMANN hat ein gewisses Interesse, da beispielsweise bei der Herstellung des Tetanustoxins ähnliche Erfahrungen gemacht worden sind.

Die Herstellung eines tatsächlich wirksamen Botulismusgiftes gelingt nicht in allen Fällen. Aus diesem Grunde versuchten BRIEGER und KEMPNER, das Gift aus den Kulturfiltraten auf chemischem Wege zu isolieren. Sie führten einen Teil der in der Botulismusbouillon enthaltenen Albumosen gleichzeitig mit dem Toxin mittels Zinkchlorids in eine unlösliche Zinkverbindung über und zerlegten den erhaltenen Niederschlag durch Ammoniumphosphat. Das sich hierbei unlöslich abscheidende phosphorsaure Zink wurde durch Filtration von dem Gift getrennt und letzteres aus seiner Lösung durch Ammoniumsulfat ausgeschieden. Die auf diesem Weg erhal-

tene Substanz soll nach den genannten Autoren die Gesamtmenge des in dem Kulturfiltrat enthaltenen Botulismustoxins aufweisen. Eine Reindarstellung des Giftes aber bedeutet die Methode von BRIEGER und KEMPNER keinesfalls; denn es sind in dem Ammoniumsulfatniederschlag außer dem Toxin noch reichliche Mengen von den aus der Nährbouillon stammenden Albumosen neben anorganischen Salzen vorhanden.

Das Botulismustoxin entfaltet seine Wirkung hauptsächlich bei Kaninchen Meerschweinchen und Mäusen. Auch Katzen sollen eine große Empfänglichkeit für das Gift besitzen. Die Vergiftungssymptome bei den subcutan, intraperitoneal oder intravenös injizierten Tieren treten meist nach einer Inkubation von 12–24 Stunden auf. Sie bestehen zunächst im völligen Versagen der Freßlust, in der Retention von Faeces und Urin, im Auftreten allgemeiner Paresen der Extremitäten und schließlich in Kollapserscheinungen, welche unter starker Atemnot zum Tode der Tiere führen. Das Krankheitsbild entwickelt sich meist plötzlich und führt schon nach wenigen Stunden zum Tode der Versuchstiere. Die tödliche Dosis einer üppig gewachsenen Bouillonkultur schwankt je nach den toxigenen Eigenschaften des betreffenden Kulturstammes und kann im Maximum nur wenige Bruchteile eines *mg* betragen. Für die Einstellung des Giftes eignen sich am besten Meerschweinchen, u. zw. wählt man hierzu die subcutane Injektion.

Von Interesse ist es, daß das Botulismustoxin nicht nur vom Blutwege aus, sondern auch stomachal wirksam ist. Nur sind bei diesem Modus der Einverleibung des Giftes bedeutend größere Quantitäten erforderlich, um den Tod der Tiere zu veranlassen, als bei subcutaner oder intravenöser Injektion.

Das Botulismusantitoxin. Man hat verschiedene Tierarten zur Herstellung eines wirksamen Botulismuserums verwendet. Am zweckmäßigsten benutzt man auch hierzu Pferde. Die Einspritzungen des Toxins erfolgen subcutan, u. zw. beginnt man mit einer Minimaldosis und geht allmählich zu großen Quantitäten über. Die Behandlung der Pferde zur Erzielung eines tatsächlich wirksamen Serums erfordert meistens lange Zeit. WASSERMANN gab als Immunisierungsmodus folgendes Schema an: Es stand ein Gift zur Verfügung, von welchem $\frac{1}{40}$ *mg* die tödliche Dosis für Meerschweinchen von 250 *g* bildete; die Immunisierung des Pferdes begann mit der 20fachen tödlichen Meerschweinchendosis. In Intervallen von 4–5 Tagen wurde dann jedesmal eine doppelte Dosis injiziert, bis etwa 200 *ccm* anstandslos vertragen wurden. Die Immunisierung wird unter strenger Beobachtung der Körpertemperatur und des Körpergewichts der Tiere geleitet. Eine Neuinjektion darf nur vorgenommen werden, nachdem die Reaktionen vollkommen abgeklungen sind. In der Regel beträgt das einzuhaltende Intervall 8–14 Tage; jedoch wird man oft gezwungen sein, bedeutend längere Zeit zwischen den einzelnen Injektionen verstreichen zu lassen. Am 12. bis 15. Tag nach der letzten Injektion kann zur Blutentnahme geschritten werden. Die Serumgewinnung aus dem Blut geschieht in gewohnter Weise.

Zur Wertbemessung des Botulismusantitoxins schlug KEMPNER vor, als ein Normalserum ein solches zu bezeichnen, von dem 1 *ccm* diejenige Giftmenge vollkommen neutralisiert, durch welche ein Meerschweinchen von 250 *g* in 48 Stunden mit Sicherheit getötet wird. Im INSTITUT FÜR INFektionsKRANKHEITEN zu Berlin, der einzigen Herstellungsstätte für Botulismuserum in Deutschland, wurden häufig Sera hergestellt, welche das 1000fache dieser Normaldosis in 1 *ccm* enthielten, bei welchen also schon der 1000. Teil eines *ccm* dazu hinreichte, um die tödliche Minimaldosis für ein Meerschweinchen zu neutralisieren.

Die Prüfung von Serum gegen Toxin findet am besten im Mischungsversuch statt. Die mit dem Botulismuserum erzielten Heilerfolge sind umso besser, je frühzeitiger das Serum zur Anwendung gelangt. Der Erfolg der Serumtherapie des Botulismus wird infolgedessen hauptsächlich von einer frühzeitigen Diagnosenstellung abhängen. Die Diagnose des Botulismus oder der Fleischvergiftung ergibt sich im allgemeinen aus dem klinischen Bilde der Erkrankung; dieses muß jedoch unbedingt in jedem Fall durch eine bakteriologische Untersuchung ergänzt werden. Es gibt Intoxikationen

anderer Art, deren Krankheitssymptome eine große Ähnlichkeit mit den von Botulismus ausgelösten Erscheinungen besitzen. Es sei hier nur an die Vergiftungen mit Methylalkohol erinnert, welche häufig Anlaß zu Verwechslungen mit Botulismus geben. Erst der positive Nachweis der Botulismuskkeime berechtigt zur Stellung der Diagnose dieser Fleischvergiftung. Doch sollte man die Anwendung des Serums nicht von der Entscheidung der bakteriologischen Untersuchung abhängig machen, da hierdurch in vielen Fällen zuviel kostbare Zeit verloren geht. Die Anwendung des Botulismusanitoxins in Fällen, welche klinisch das ausgesprochene Bild der Fleischvergiftung darbieten, ohne die Sicherstellung der Diagnose durch den positiven Ausfall der bakteriologischen Untersuchung abzuwarten, ist umso berechtigter, als die Anwendung des Botulismusserums völlig gefahrlos ist und für den Patienten keinerlei Schädigungen mit sich bringen kann.

IV. Antidysenterieserum. Spezifisches Serum gegen die bacilläre Ruhr. Die Ruhr oder Dysenterie kann auf zwei vollkommen verschiedene ätiologische Momente zurückgeführt werden, so daß wir 2 verschiedene Kategorien dieser Krankheit scharf voneinander unterscheiden müssen. Bei fast identischen klinischen Erscheinungen haben beide Formen völlig voneinander verschiedene Ursachen und können in geographischer Beziehung in die Ruhr der Tropen und in die Ruhr der gemäßigten Zone unterschieden werden. Allerdings ist diese Trennung nicht absolut stichhaltig, indem ebensowohl in tropischen Ländern die für die gemäßigte Zone in Betracht kommende Dysenterie vorkommen kann, wie auch in der gemäßigten Zone vereinzelt Fälle von Tropenruhr beobachtet zu werden pflegen. Die Tropenruhr wird durch eine bestimmte Amöbe verursacht und ist infolgedessen unter jene Erkrankungen zu rechnen, deren Ursache in kleinsten tierischen Lebewesen, nämlich in Protozoen, zu suchen ist. Demgegenüber ist die häufigste Form der Ruhr in unserem gemäßigten Klima auf bacilläre Ursachen zurückzuführen und wird infolgedessen als bacilläre Dysenterie oder Ruhr von der eigentlichen Amöben- oder Tropenruhr unterschieden.

Eine serotherapeutische Behandlung kann vorläufig nur für die bacilläre Dysenterie, nicht aber für die Tropenruhr in Betracht kommen.

Bei der bacillären Dysenterie hat man verschiedene Erreger nachweisen können. Die häufigsten und schwersten Formen der bacillären Ruhr werden hervorgerufen von einem von dem deutschen Hygieniker KRUSE und dem japanischen Bakteriologen SHIGA entdeckten Bacillus, den man nach seinen Entdeckern als den KRUSE-SHIGASchen Bacillus oder Bacillus dysentericus SHIGA-KRUSE bezeichnet. Andere Formen der Dysenterie, welche sich im allgemeinen durch einen leichteren Verlauf aller klinischen Erscheinungen von der eigentlichen bacillären Ruhr unterscheiden, haben zur Entdeckung anderer Bacillenarten geführt, welche dem echten Bacillus dysentericus in morphologischer Beziehung und in ihrem kulturellen Verhalten sehr nahe stehen, welche sich aber von ihm dadurch fundamental unterscheiden, daß man in ihren Kulturflüssigkeiten keine Toxine vorfindet und daß auch die Leibessubstanz der Bacillen selbst im Gegensatz zum echten Dysenteriebacillus für Laboratoriumstiere ungiftig ist.

Die Toxinbildung bei dem Bacillus dysentericus SHIGA-KRUSE ist ein viel umstrittenes Thema der modernen Bakteriologie gewesen. Während man anfänglich die Bildung echter sekretorischer Toxine bei dieser Bakterienart vollkommen in Abrede stellte und die giftige Wirkung von Kulturfiltraten und Bacillen lediglich auf die Anwesenheit eines stark wirksamen Endotoxins in den Bacillenleibern selbst zurückführte, konnten andere Forscher, wie z. B. KRAUS und DÖRR, ferner aber auch TODD ebenso zweifellos den Nachweis erbringen, daß keimfreien Bouillonfiltraten des Bacillus dysentericus SHIGA-KRUSE eine starke Giftigkeit für Kaninchen bei intravenöser Injektion zukommt und daß das in diesen Kulturfiltraten enthaltene Toxin alle Eigenschaften eines echten Bakterientoxins zeigt. Wenn man trotz dieser positiven Befunde sich nicht entschließen konnte, den Dysenteriebacillen tatsächlich die Fähigkeit einer

echten Toxinbildung zuzuschreiben, so geschah dies lediglich aus dem Grunde, weil diesen Bacillen an sich eine starke Giftigkeit für Kaninchen zukommt, eine Tatsache, welche die Dysenteriebacillen in scharfen Gegensatz zu den eigentlichen Giftbildnern, also namentlich zu den Diphtheriebacillen, stellt. Man hat sich schließlich dahin geeinigt, daß man das Dysenterietoxin zu den Endotoxinen rechnet und die Tatsache, daß bei dieser Bacillenart stark toxische Kulturfiltrate erhalten werden, damit erklärt, daß diese Giftigkeit nur von dem autolytischen Zerfall von abgestorbenen Dysenteriebacillen herrührt.

Jedenfalls bleibt die Tatsache bestehen, daß man bei den Dysenteriebacillen mit Leichtigkeit vollkommen keimfreie Kulturfiltrate erhält, von welchen 0,05–0,1 *ccm* bei intravenöser Darreichung Kaninchen bis 2500 *g* Körpergewicht unter dem Bilde typischer Krankheitserscheinungen zu töten imstande sind. Die Krankheitserscheinungen bestehen in dem Auftreten schwerer Durchfälle und von Paresen der Extremitäten, Erscheinungen, unter welchen der Tod der Tiere nach 12–24 Stunden einzutreten pflegt.

Zur Erzielung starker Giftlösungen züchtete man den *Bacillus dysentericus* in Fleischwasser-Pepton-Bouillon, indem man der neutralisierten Bouillon noch 0,3 % krystallinische Soda hinzufügt (TODD). Die Kulturen bleiben am besten 14 Tage bis 3 Wochen bei Bruttemperatur. Die auf diesem Wege erzielten Toxine besitzen eine weit größere Giftigkeit als alle Bakterienextrakte, welche man durch Behandeln von abgetöteten und gewaschenen Dysenteriebacillen durch Ausziehen mit Wasser, Kochsalzlösung oder verdünnter Lauge oder auch durch Autolyse erzielen kann.

Das Dysenterie-Antitoxin. Einen stichhaltigen Beweis für die Behauptung, daß die Dysenteriebacillen ein echtes Bacillengift zu bilden imstande sind, haben einige Autoren darin zu erblicken geglaubt, daß man mit Hilfe der giftigen Kulturfiltrate des *Bacillus* ein Antitoxin zu erzeugen imstande ist, auf welches das EHRLICHsche Gesetz der Multipla Anwendung findet. Zur Herstellung des Dysenterie-Antitoxins werden Versuchstiere, u. zw. am besten Pferde, mit den Filtraten von 3 Wochen alten Dysenteriekulturen nach dem bekannten Schema systematisch immunisiert. Nach einer Behandlung von $2\frac{1}{2}$ –3 Monaten enthalten diese Pferde ansehnliche Mengen von Antitoxin in ihrem Blut; das abgeschiedene Serum kann als Schutz- und Heilmittel gegen die bacilläre Ruhr Verwendung finden.

Zur Prüfung eines auf dem angegebenen Wege gewonnenen Dysenterieserums vermischt man geeignete Verdünnungen desselben mit der 3–4fachen tödlichen Dosis eines gut wirksamen Dysenterietoxins und injiziert die Mischung in die Ohrvene eines Kaninchens, dessen Körpergewicht etwa 2000 *g* beträgt. Treten bei dem Tier keinerlei Vergiftungserscheinungen ein, so ist die angewendete Serumverdünnung imstande gewesen, das Dysenterietoxin vollkommen zu neutralisieren, und man kann aus der angewendeten Verdünnung die Stärke des Serums berechnen, indem man ein Serum als einfach-normal bezeichnet, von welchem gerade 1 *ccm* imstande ist, die 4–5fache toxische Dosis des Dysenterietoxins für Kaninchen genau zu neutralisieren.

An Stelle von Kaninchen kann man auch weiße Mäuse für die Prüfung von Toxin und Antitoxin verwenden, wobei aber ebenfalls nur die intravenöse Injektion, u. zw. die Injektion in die Schwanzvene der Mäuse, gewählt werden darf. Das Dysenterietoxin ist nur bei dieser Art der Einspritzung für die Mäuse wirksam, während es bei subcutaner oder intraperitonealer Einverleibung für Mäuse einen fast indifferenten Stoff bildet.

Das Antidysenterieserum, zu dessen Herstellung der echte Dysenteriebacillus Verwendung gefunden hat, wird in Deutschland von verschiedenen Herstellungsstätten erzeugt. Es unterliegt der staatlichen Prüfung im INSTITUT FÜR EXPERIMENTELLE THERAPIE, Frankfurt a. M. wo das Serum auf Keimfreiheit, Unschädlichkeit und antitoxische Wirksamkeit nach bestimmten Vorschriften geprüft wird.

Polyvalentes Dysenterieserum. Wie in der Einleitung bemerkt, hat man bei verschiedenen Fällen von Ruhr, deren Krankheitsbild sich in keiner Weise von der durch den echten *Bacillus dysentericus* erzeugten Infektionskrankheit unterscheidet, andere, dem *Bacillus dysentericus* äußerlich ähnliche Bakterienformen aufgefunden. Man bezeichnet die ganze Gruppe dieser nicht toxischen Bacillen als Pseudo-Dysenterie-

bacillen und die von ihnen erzeugte Erkrankung als Pseudoruhr. Von den Pseudo-Dysenteriebacillen ist es namentlich der *Bacillus dysentericus* FLEXNER und der *Bacillus dysentericus* V, welcher die größte Verbreitung hat. Man hat auch gegen die Pseudo-Dysenteriebacillen wirksame Sera zu erzeugen versucht. Da diese Bacillen aber keine Toxizität besitzen und bei Versuchstieren auch keinerlei typische Erkrankungen hervorzubringen vermögen, so ist man bei ihrer Prüfung lediglich auf den Nachweis von Agglutininen angewiesen. Unter Agglutininen versteht man jene Art von Immunkörpern, welche das Serum eines immunisierten Tieres befähigt machen, in Aufschwemmungen der zur Immunisierung benutzten Bacillenart typische Zusammenballungen oder Klumpungen zu erzeugen. Durch systematische Immunisierung von Pferden mit Kulturaufschwemmungen des *Bacillus dysentericus* FLEXNER oder des *Bacillus dysentericus* V erzielt man also agglutinierende Sera, deren Hauptwert in ihrer diagnostischen Anwendung liegt.

Die bakteriologische Diagnose der bacillären Ruhr wird durch die Anwendung agglutinierender Sera sehr bedeutend erleichtert. Liegt ein Krankheitsfall vor, dessen klinische Erscheinungen das Bestehen einer Ruhrerkrankung als gerechtfertigt erscheinen lassen, so wird man zunächst versuchen, aus dem Stuhl des Patienten Reinkulturen zu erhalten. Aufschwemmungen der erhaltenen Reinkultur werden sodann im Reagensglas mit Verdünnungen der verschiedenen agglutinierenden Dysenteriesera, also einmal mit agglutinierendem Dysenterieserum SHIGA-KRUSE, weitere Aufschwemmungen mit Verdünnungen eines Serums gegen den *Bacillus dysentericus* FLEXNER und weitere Aufschwemmungen mit agglutinierendem V-Serum versetzt. Man beläßt die Mischungen mehrere Stunden im Brutschrank und überzeugt sich dann davon, ob einige der Aufschwemmungen typische Agglutinine zeigen. Man kann auf diese Art Fälle von typischer SHIGA-KRUSE-Ruhr von Pseudo-Dysenteriefällen unterscheiden und kann bei letzteren mit Bestimmtheit ausfindig machen, ob der *Bacillus* V oder der FLEXNERSche *Bacillus* für den Erreger der Krankheit in Betracht kommen.

Das Pseudoruhrserum (FLEXNER und V) hat aber auch als Heilmittel für bakteriologisch sichergestellte Pseudoruhrfälle Verwendung gefunden. Man hat diese Sera gemischt, u. zw. verwendet man Mischungen auch mit dem antitoxischen Dysenterieserum und bezeichnet diese als polyvalentes Dysenterieserum. Für ein solches Serum gilt die Vorschrift, daß es unmittelbar nach der klinischen Diagnose eines Ruhrfalles zur Anwendung gelangt und daß man den Gebrauch dieses Serums so lange fortsetzt, bis die bakteriologische Untersuchung beendet und der betreffende Fall einer bestimmten Kategorie von Ruhr untergeordnet werden kann. Sobald die bakteriologische Diagnose sichergestellt ist, geht man zur Anwendung desjenigen Serums über, zu dessen Herstellung die Bacillenart Verwendung gefunden hat, welche in dem speziellen Fall diagnostiziert wurde. Zur Heilung eines schweren Dysenteriefalles sind in der Regel sehr große Serummengen erforderlich. Man beginnt die Kur in der Regel mit der Einspritzung von mindestens 20 *ccm* des Serums, welche man am besten im Oberschenkel oder in die Bauchdecken subcutan injiziert. Man wiederholt die Einspritzungen in kurzen Abständen, am besten bei gesteigerter Dosis (30–50 *ccm*), und setzt die serotherapeutischen Maßnahmen so lange fort, bis ausgesprochene Besserung festgestellt wird.

B. Antibakterielle Sera.

Während die antitoxischen Sera ihre Wirkung lediglich auf das Toxin der betreffenden Bakterienarten entfalten, besitzen die antibakteriellen Sera in erster Linie einen vernichtenden Einfluß auf die Bakterien. Diese Wirkung der antibakteriellen Sera führt man auf die im Serum enthaltenen spezifischen Immunstoffe zurück, u. zw. können die letzteren entweder die Auflösung der Bacillen bewirken, d. h. es können in dem Serum bakteriolytische Immunstoffe enthalten sein, oder aber die Vernichtung der Bacillen erfolgt auf dem Wege der Abtötung, in welchem Fall man von bactericiden Immunstoffen spricht. Die Auflösung der Bakterien erfolgt nun nicht immer

oder, richtiger gesagt, nur in den seltensten Fällen so, daß das Serum direkt als Lösungsmittel für die Bacillenleiber anzusprechen ist, sondern das Immenserum spielt bei der Auflösung der Bakterien nur eine vermittelnde Rolle, während die Auflösung selbst von corpusculären Elementen des befallenen Organismus, nämlich von den sog. Phagocyten, bewerkstelligt wird. Die Rolle des Immenserums bei diesem Auflösungsprozeß ist, wie gesagt, nur die eines Vermittlers, d. h. das Immenserum vermag die Bacillen für die Aufnahme und die Vernichtung durch die Phagocyten vorzubereiten. Man hat die spezifischen Stoffe, welche diese Vorbereitung bewerkstelligen, als Opsonine (WRIGHT) oder als Bakteriotropine (NEUFELD) bezeichnet.

Opsonine und Bakteriotropine spielen für die Technik der Herstellung der antibakteriellen Sera insofern eine Rolle, als man in gewissen Fällen die Bestimmung der in einem Serum enthaltenen Opsonine bzw. Tropine zur Prüfung der spezifischen Wirksamkeit des Serums benutzen kann. Man wird auf diesen Prüfungsmodus in allen denjenigen Fällen angewiesen sein, in welchen die zur Herstellung des Serums benutzten Kulturen keine Pathogenität für kleine Versuchstiere besitzen, so daß eine direkte Prüfung am Versuchstier ausgeschlossen ist.

Zu demselben Zweck und bei der gleichen Gelegenheit wird man für die Beurteilung der Wirksamkeit eines bakteriolytischen Serums auf die Bestimmung von spezifischen Amboceptoren zurückgreifen müssen. Die Bestimmung dieser Art von Immunstoffen geschieht nach der Methode der Complementablenkung oder der Complementfixation, deren Wesen wir bereits auf S. 404 kurz gestreift haben. Die Methode beruht, um noch einmal daran zu erinnern, darauf, daß man zu dem Gemisch von Bakterienaufschwemmung als Antigen, dem inaktivierten zu untersuchenden Serum und frischem Meerschweinchenblutserum ein unvollkommenes hämolytisches System, bestehend aus roten Blutkörperchen und dem entsprechenden hämolytischen Amboceptor, hinzufügt. Das Ausbleiben der Hämolyse läßt auf die Anwesenheit eines spezifischen Amboceptors in dem zu untersuchenden Serum schließen, und der Grad der Verdünnung des Blutserums, in welchem diese Verhinderung der Hämolyse noch beobachtet wird, läßt einen Rückschluß auf die Quantität dieses Amboceptors zu.

Die Bestimmung von Opsoninen, Bakteriotropinen und spezifischen Amboceptoren, wozu in vielen Fällen außerdem noch die der Agglutinine kommt, stellt selbstverständlich für die Prüfungen der Sera nur einen Notbehelf dar. Die klassische Methode zur Untersuchung antibakterieller Sera bildet die Prüfung durch das Tierexperiment. Zu diesem Zweck erhält eine Reihe von Versuchstieren (Meerschweinchen oder Mäuse) subcutane Einspritzungen von Serumverdünnungen. Diese Tiere werden 24 Stunden später mit solchen Mengen der virulenten lebenden Kulturen intraperitoneal infiziert, welche unvorbehandelte Kontrolltiere nach Ablauf der entsprechenden Inkubation mit Sicherheit zu töten vermögen. Der Grad der Serumverdünnung, welcher zu dieser Leistung eben noch imstande ist, stellt wiederum ein Maß für die Wirksamkeit des zu untersuchenden Serums dar.

Was die Technik der Herstellung antibakterieller Sera anbelangt, so ist sie bei den verschiedenen Serumsorten dieser Art keinen sehr bedeutenden Variationen unterworfen. Man benutzt als serumspendende Tiere fast ausschließlich Pferde, und man verwendet zur Immunisierung entweder abgetötete oder lebende Reinkulturen der betreffenden Erreger, gegen welche man zu immunisieren beabsichtigt. Man beginnt die Immunisierung in der Regel mit Kulturen, welche durch Erhitzen auf 56–60° abgetötet sind, in der Absicht, hierdurch bei den zu behandelnden Tieren eine gewisse Grundimmunität zu erzeugen. Man geht dann zur Behandlung mit

lebenden Kulturen über und schreitet zur Blutentziehung und zur Darstellung des Serums, sobald das Blut der behandelten Tiere einen genügenden Grad von Immunität aufweist.

Es sind bereits eine große Anzahl von Seris dieser Art hergestellt worden. Sie können hier nicht im einzelnen besprochen werden, und es muß genügen, die hauptsächlichsten dem Namen nach aufzuführen und nur die wichtigsten einer speziellen Besprechung zu unterziehen. Man stellte bisher dar:

1. Sera für die humane Medizin: Antistreptokokkenserum, Antipneumokokkenserum, Meningokokkenserum, Sera gegen Typhus, Cholera, Tuberkulose u. a. m.

2. Sera für die veterinäre Medizin: Druseserum, Schweinerotlaufserum, Schweineseuchenserum, Serum gegen den Bacillus suispestifer, Rauschbrandserum, Milzbrandserum, Serum gegen die septische Pneumonie der Kälber, Serum gegen die Kälberruhr, Serum gegen die Geflügelcholera u. a. m.

Das Antistreptokokkenserum. Die Herstellung eines wirksamen Antistreptokokkenserums bot von Anfang an die größten Schwierigkeiten dar, u. zw. deshalb, weil die Ansichten über die Einheit oder Vielheit der Streptokokken, herrührend von den verschiedenartigen Krankheiten, vielfach schwankten; das Problem ist auch heute noch nicht vollkommen aufgeklärt. Bei der Vielheit der Krankheitsformen, als deren Ursache man kastenförmig gruppierte Kokken erkannt hat, lag es zunächst nahe, für jede bestimmte Krankheitsform auch einen bestimmten Typus von Streptokokken verantwortlich zu machen. Dementsprechend stellte man die Forderung auf, für jede dieser Krankheitsformen auch ein bestimmtes spezifisches Serum herzustellen. Wollte man dieser Forderung gerecht werden, so müßte man also ein Serum gegen das Erysipel, ein Serum gegen die Wundeiterung, ein Serum gegen die Komplikationen bei Scharlach, ein Serum gegen die Otitis media, ein Serum gegen die Druse der Pferde und gegen viele andere Krankheiten mehr schaffen. Die weitere Forschung hat nun gelehrt, daß die Verhältnisse bei den Streptokokken bei weitem nicht so kompliziert liegen, wie man anfänglich annahm. Die Streptokokken können zum mindesten in zusammengehörige Gruppen eingeteilt werden, und die Herstellung von wirksamen Seris wird noch dadurch erleichtert, daß monovalente Sera, zu deren Herstellung nur ein bestimmter Typus von Streptokokken Verwendung gefunden hat, gegen viele Streptokokken anderer Herkunft voll wirksam sind. Bei der Herstellung des neuen Streptokokkenserums ging man deshalb so vor, daß man zunächst von einer bestimmten Anzahl von Kulturen ausging, die in ihrem kulturellen Verhalten und in ihrem Verhalten im Tierkörper gegeneinander greifbare Unterschiede erkennen ließen. Mit jedem dieser Grundtypen wurden Pferde systematisch behandelt; das Serum dieser Tiere wurde zunächst gegen den sog. homologen Stamm und sodann gegen andere Stämme geprüft. Alle diejenigen Stämme, gegen welche sich die vorhandenen Sera als unwirksam erwiesen, wurden dann zur Behandlung neuer Tiere herangezogen. Durch Vermischen der Sera solcher mit verschiedenen Streptokokkenstämmen behandelter Tiere erzielte man sodann ein Mischserum, welchem man eine gewisse Polyvalenz nicht abzustreiten vermochte. Die unbedingte Voraussetzung des Gelingens der Herstellung eines solchen polyvalenten Antistreptokokkenserums ist naturgemäß die, daß die betreffenden Kulturen a priori für kleinere Versuchstiere pathogen sind; denn nur dann ist eine exakte Auswertung im oben angegebenen Sinne durchführbar.

Das Auffinden an sich pathogener Streptokokken schien lange Zeit hindurch unmöglich zu sein; denn alle von noch so schweren Krankheitsformen gezüchteten Kulturen erwiesen sich bei der Prüfung an kleinen Versuchstieren als unwirksam, oder vielmehr sie stellten eine anfängliche Wirksamkeit nach kurzem Fortzüchten auf

künstlichen Nährböden sehr bald vollkommen ein. Erst die Einführung der Blutkultur, d. h. der Züchtung von Streptokokken auf sterilem, defibriniertem Blut, brachte in dieser Beziehung einen Fortschritt. Blutkulturen bewahren ihre Virulenz uneingeschränkt sehr lange Zeit und haben außerdem noch die Fähigkeit, die Eigenart des betreffenden Streptokokkenstammes vollkommen zu bewahren. An Stelle dieser Züchtungsmethode hat man früher zur Erhaltung oder Verleihung von Virulenz die Passage durch den Mäusekörper verwertet. Es hat sich jedoch später gezeigt, daß ein Streptokokkus bei der Passage durch die Maus seine Eigenart vollkommen einbüßt. Die mit Hilfe solcher Kulturen erzeugten Sera, die man als Passagesera bezeichnet, üben infolgedessen ihre Wirksamkeit auch nur auf Passagestämme aus und sind beispielsweise für Kulturen humaner Provenienz, welche a priori, also ohne Passage, bereits für Mäuse pathogen sind, vollkommen unwirksam.

Was die eigentliche Herstellung eines polyvalenten Streptokokkenserums anbelangt, so bietet sie keinerlei Eigenart dar, so daß es sich erübrigt, auf sie näher einzugehen.

Das Meningokokkenserum dient zur Behandlung der epidemischen Meningitis oder der Genickstarre. Die Herstellung dieses Serums bietet nur insofern etwas Eigenartiges dar, als die Meningokokken für Tiere im allgemeinen keinerlei Pathogenität besitzen und daß infolgedessen die mit ihnen hergestellten Sera nicht durch das Tierexperiment prüfbar sind. Zur Prüfung des Meningokokkenserums werden nach der staatlichen Vorschrift die beiden oben geschilderten Methoden, u. zw. die Bestimmung des bakteriotropen Index und die Bestimmung der Complementablenkung, herangezogen. Auch die Methode der Agglutination kann zur Beurteilung des Immunitätsgrades der Pferde dienen.

Die Anwendung des Meningokokkenserums zur Heilung der Genickstarre bietet insofern etwas Außergewöhnliches dar, als für die Einverleibung des Serums in den erkrankten Organismus in erster Linie die Injektion in den Rückenmarkskanal, also die intralumbale Injektion, zur Anwendung gelangt.

Sera gegen Krankheiten, hervorgerufen durch Erreger, deren Züchtung bisher nicht gelungen ist.

Wie bereits erwähnt, gibt es eine Reihe von Infektionen, welche durch noch unentdeckte Erreger hervorgebracht werden. Bei diesen Infektionskrankheiten gelingt der Nachweis von spezifischen Keimen weder auf dem Wege der Züchtung, noch durch mikroskopische Untersuchung. Man nimmt von diesen Krankheitserregern an, daß sie von so kleinen Dimensionen sind, daß sie sich hierdurch dem Nachweis durch das Mikroskop entziehen, eine Annahme, die dadurch gestützt zu sein scheint, daß die Erreger sog. Bakterienfilter zu durchdringen vermögen, d. h. daß die anscheinend vollkommen keimfreien Filtrate für Infektionen dieser Art ihre volle Ansteckungsfähigkeit bewahrt haben. Da man nun derartige Erreger auch nicht zu züchten vermag, so war man bei der Herstellung von spezifischen Heilmitteln gegen diese Erreger auf die Benutzung von Material angewiesen, in welchem die betreffenden sog. ultravisiblen oder filtrierbaren Erreger notorisch in großer Menge enthalten waren. Krankheiten, welche zu dieser Kategorie von Infektionen gehören, sind beispielsweise die echten oder schwarzen Pocken (Variola), Scharlach, Masern, die epidemische Kinderlähme und einige andere mehr. Von Tierkrankheiten gehören zu dieser Klasse hauptsächlich die afrikanische Pferdesterbe, die Rinderpest, die Schweinepest, die Hühnerpest und die Maul- und Klauenseuche. Während man nun bei den für den

Menschen in Betracht kommenden Krankheiten dieser Kategorie naturgemäß auf die künstliche Herstellung spezifischer Sera verzichten mußte und höchstens auf die Anwendung der sog. Rekonvaleszentensera angewiesen war, so hat man in umso reichem Maße von der Herstellung solcher Sera gegen die Tierkrankheiten dieser Kategorie Gebrauch gemacht. Der Mangel an spezifischen Serumpräparaten für Krankheiten dieser Art hat es zur Folge, daß man noch heute im Zeitalter der Serumtherapie beispielsweise die Pocken durch die Schutzimpfung mit Hilfe der Kuhpockenlymphe oder Vaccine bekämpft, eine Methode, welche bereits im Jahre 1798 von dem englischen Arzt JENNER auf rein empirischem Wege gefunden worden ist. Diese alte Methode wäre freilich auch bei der Möglichkeit der Herstellung eines wirksamen Variolaserums wohl kaum verdrängt worden; denn die neuere Forschung hat gelehrt, daß ein aktiver Impfschutz, wie er mit Hilfe eines lebenden Krankheitskeimes hervorgerufen wird, einen weit kräftigeren Schutz gegen die Gefahr einer Infektion bedeutet, als ihn die Einspritzung mit einem spezifischen Serum gewähren kann. Die Folge dieser Tatsache ist die, daß man auch bei der Anwendung der spezifischen Sera, welche ihre Wirksamkeit gegen ultraviolele Krankheitskeime richten, diese stets durch die gleichzeitige Einspritzung von infektiösem Material unterstützt, daß man also an Stelle der rein passiven Impfung eine aktiv-passive Immunisierung setzt.

Man hat beispielsweise die Herstellung eines wirksamen Serums gegen Maul- und Klauenseuche dadurch bewerkstelligt, daß man bei Schweinen durch Übertragung des Pustelinhalts von an Maul- und Klauenseuche erkrankten Rindern eine künstliche Erkrankung erzeugt. Die Erkrankung führt bei den Schweinen zur Bildung von ausgedehnten Pusteln zwischen den Zehen, deren flüssiger Inhalt große Mengen des gesuchten Infektionsstoffes enthält. Man hat nun einerseits mit Hilfe des Pustelinhalts von künstlich infizierten Schweinen Pferde systematisch immunisiert und hat auf diese Weise ein wirksames Serum erhalten, welches, wenigstens in großen Mengen angewendet, Rinder vor einer Infektion mit lebendem Virus der Maul- und Klauenseuche zu schützen vermag. Mit großen Mengen des Serums lassen sich auch Heilerfolge erzielen. Der Impfschutz, der durch das Serum allein gewährt wird, ist nun leider nur von sehr kurzer Dauer, und man ist deshalb dazu übergegangen, mit dem Serum gleichzeitig Injektionen von Pustelinhalt künstlich infizierter Schweine bei den zu schützenden Rindern vorzunehmen, und hat hierdurch tatsächlich erreicht, daß der Schutz kräftiger wurde und länger anhielt.

Für die Technik der Darstellung derartiger Sera ist es also von Bedeutung, eine Methode zu finden, um das betreffende ultraviolele Virus im Tierkörper zu züchten. So hat man beispielsweise bei der Schweinepest ein wirksames Serum dadurch hergestellt, daß man gesunde Schweine mit dem Blut systematisch immunisiert hat, welches von pestkranken Schweinen auf der Höhe der Erkrankung entnommen worden ist. Das infektiöse Blut wird den gesunden Schweinen hierbei durch intravenöse Injektion einverleibt. Die Prüfung eines auf diesem Wege gewonnenen Serums wird auf die Art vorgenommen, daß Schweine Einspritzungen von bestimmten Mengen des fertiggestellten Serums erhalten und in Stallungen untergebracht werden, die notorisch mit Schweinepest verseucht sind. Bleiben die Schweine gesund, so wird das Serum als wirksam anerkannt.

In ähnlicher Weise hat man ein wirksames Serum gegen die afrikanische Pferdesterbe und gegen die Rinderpest hergestellt.

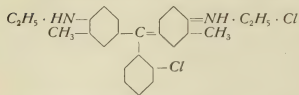
Literatur: KOLLE und WASSERMANN, Handb. d. pathog. Mikroorg. Jena 1913. — KRAUS-LEVADITI, Handb. d. Techn. u. Method. d. Immunit.-Forschung. Jena 1903. — WRIGHT, Studien über Immunisierung. Jena 1909.

W. G. Ruppel.

Sesamöl s. Fette und Öle, Bd. V, 405.

Setofarbstoffe (*Geigy*) eignen sich wegen ihres klaren Tones besonders für Seide.

Setocyanin O ist der 1896 von SANDMEYER und SCHMID erfundene basische Triphenylmethanfarbstoff. Nach *D.R.P.* 94126 wird o-Chlorbenzaldehyd mit Äthyl-o-tolidin kondensiert und oxydiert.



Setoglaucin O ist gleich Neusolid-grün 3 B (Bd. VIII, 482).

Sherardisieren s. Metallüberzüge, Bd. VIII, 79.

Sicherheitslampen s. Beleuchtung, Bd. II, 252.

Sicherheitssprengstoffe s. Explosivstoffe, Bd. V, 121.

Sidonal (VEREIN. CHEM. WERKE, Charlottenburg) hieß das 1900 gegen Gicht empfohlene chinasaure Piperazin; bereits 1902 ersetzt durch Neu-Sidonal, Chinasäureanhydrid mit 25 % freier Chinasäure. *Zernik.*

Siegellack ist ein Harzgemisch (s. Bd. VII, 14), dem Erdfarben und zur Behebung der Sprödigkeit und zur Erleichterung des Schmelzens Terpentin zugesetzt ist. Guter Siegellack soll, ohne zu erweichen, hohe Sommertemperaturen vertragen und beim Brennen ohne Rauchentwicklung dünnflüssig werden und, ohne zu tropfen, schmelzen. Die besseren Sorten werden unter Verwendung von Schellack hergestellt, bei billigeren Sorten wie Packlack wird Schellack durch Kolophonium, Fichtenharz, Cumaronharz u. s. w. ersetzt. Für die Herstellung werden die Harze geschmolzen, dann die mit Terpentin oder etwas Terpentinöl angeriebenen Farbkörper unter Rühren eingetragen und die flüssige Masse in gut polierte, mit einem fettigen Lappen ausgewischte oder genäßte Formen gegossen. Die erhaltenen Stangen werden auf ein mit Erdwachs bestrichenen Eisenblech gelegt und kurze Zeit in eine geheizte Muffel gebracht, wobei die scharfen Kanten umschmelzen und in die erweiterten Stangen der Stempel eingedrückt werden kann.

Vorschriften für die Herstellung von Siegellack sind Bd. VII, 14 gegeben, weitere erprobte Rezepte finden sich: DIETRICH, Pharmazeutisches Manual, 11. Aufl., S. 482; DAUM, *Seifens.* 1912, 769; *Kunstst.* 1918, 170. Ebenda ist auch die Patentliteratur zusammengestellt, soweit sie nicht *Kunstst.* 1912, 12 berücksichtigt ist.

Flaschenlack wird durch Zusammenschmelzen von 38,5 Tl. gefärbtem Kolophonium, 4,5 Tl. Terpentin, 2,5 Tl. Paraffin, 10 Tl. Kreide, 40 Tl. Barytweiß und 4,5 Tl. Erdfarben hergestellt.

Literatur: E. DETTMERS, Fabrikation der Lacke, Firnisse und des Siegellacks. Hannover 1909. — L. E. ANDÉS, Die Fabrikation der Siegel- und Flaschenlacke. Wien und Leipzig 1911. — L. E. ANDÉS, Praktisches Rezeptbuch der Lack- und Farbenindustrie. Wien und Leipzig 1916. *Ullmann.*

Sikkative oder **Trockenstoffe** sind Substanzen, die einem trocknenden Öle die Fähigkeit geben, rascher zu trocknen, als es ohne den Zusatz zu tun vermag. Das Trocknen der Öle erfolgt unter Aufnahme von Sauerstoff und ist nur bei solchen Ölen zu erreichen, die ungesättigte Fettsäuren enthalten. Die Wirkung der Trockenstoffe beruht auf einer Sauerstoffübertragung, weshalb man sie auch als Katalysatoren bezeichnet. Es kommen daher vor allem solche Metalle in Betracht, welche mehrere Oxydationsstufen zu bilden vermögen. Die gebräuchlichsten Metalle für diesen Zweck sind Mangan, auch Blei und in neuerer Zeit Kobalt, die zweckmäßigerweise möglichst in Form von Oxydul, aber auch in Oxydverbindungen angewendet werden. Die älteste Form der Anwendung war die, Bleiglätte bzw. Braunstein oder beide zugleich mit Leinöl zu kochen; es bilden

sich leinölsäure Metalle, die als Sauerstoffüberträger bei der Verwendung des Öles in Wirkung treten. Die Verwendung von Bleioxyd bzw. Braunstein, an dessen Stelle später mit Vorteil das bedeutend leichter lösliche Manganoxydhydrat trat, bedingte die Anwendung hoher Temperaturen, sowie eine lange Kochdauer und war auch nur möglich, solange die notwendigen Chemikalien preiswert zu erhalten waren, da ein beträchtlicher Teil von ihnen unverbunden im Kessel zurückblieb. Mit der Zeit ging man dazu über, die notwendigen Metalloxyde in Form organischer, in Öl löslicher Verbindungen zu verwenden. Die Sikkativindustrie hat besonders in Deutschland einen bedeutenden Aufschwung genommen und ermöglicht es, für jeden bestimmten Zweck ein passendes Trockenmittel herzustellen.

Man unterscheidet Öl- und Harzsikkative, je nachdem das Metall an Öl- bzw. Fettsäure oder an Harzsäure gebunden ist. Nach der Art ihrer Herstellung unterscheidet man wiederum zwischen geschmolzenen und niedergeschlagenen bzw. gefällten Produkten. Die geschmolzenen Trockenstoffe werden durch einfache Umsetzung von erhitzter Ölsäure bzw. Harz mit Metalloxyden hergestellt, wobei eine Reihe von Kunstgriffen notwendig ist, um klar lösliche, satzfreie Produkte zu erzielen. Die gefällten bzw. niedergeschlagenen Sikkative werden auf dem Umwege über eine wasserlösliche Seife durch nachheriges Ausfällen mit wasserlöslichen Metallsalzen hergestellt. Beide Sorten haben ihre Vorzüge und ihre Nachteile. Erstgenannte sind infolge ihrer einfacheren Herstellungsweise billiger als die eine größere Apparatur benötigenden gefällten Produkte; sie haben aber den Nachteil, daß sie praktisch nicht vollkommen neutral hergestellt werden können, was für manche Verwendungszwecke störend ist.

SEELIGMANN und ZIEKE teilen die Trockenmittel in 2 Klassen ein. 1. Die von altersher gebrauchten Oxyde und Salze mit anorganischen bzw. niedrigmolekularen organischen Säuren wie: Braunstein, Manganoxyde, Bleiglätte, Mennige, borsaures, essigsaures, kohlen-saures, oxalsäures Mangan, Bleizucker u. dgl. 2. Die neueren, seit Mitte der Achtzigerjahre im Handel befindlichen Mangan- und Bleisalze der hochmolekularen Säuren tierischer und pflanzlicher Fette sowie der Harze.

Die erste Gruppe hat bzw. hatte eine größere Bedeutung für die Firnis- und Lackindustrie; bevorzugt werden Braunstein, Manganoxydhydrat, Mennige, Bleiglätte, borsaures Mangan und Bleizucker, von geringerer Wichtigkeit sind essigsaures, oxalsäures, kohlen-saures, salpetersaures Mangan, borsaures und mangan-saures Blei u. dgl. Was die zweite Gruppe betrifft, so bietet die Mannigfaltigkeit der Fette und Öle eine große Auswahl. Hauptsächlich eingeführt haben sich die Linoleate und Resinate. Die an Blei bzw. Mangan gebundene Säure hat zweifellos Einfluß auf gewisse Eigenschaften des Firnisses; es ist von vornherein zu erwarten, daß sie in bezug auf die Schnelligkeit des Trocknens ohne Einfluß ist und daß für die Sauerstoffübertragung nur die Menge des verwendeten Metalloxydes in Betracht kommt. Diese Voraussetzung hat WEGER (*Ch. Rev. Fett- & Harz-I.* 1897, 286) bei Versuchen mit Blei-Mangan-Resinaten bzw. -Linoleaten bestätigt gefunden (s. auch Firnisse, Bd. V, 544; Katalyse, Bd. VI, 686).

Die löslichen Sikkative (vgl. später) kommen seit 1885 in den Handel und finden in der Firnisfabrikation seit 1887 allgemeine Verwendung. Von Bleiverbindungen werden leinölsäures und harzsäures Blei benutzt. Borsaures Blei wird häufig in der Farbenindustrie gebraucht. In neuerer Zeit verwendet man auch holzölsäures und perillasaures Blei. Manganverbindungen besitzen eine erheblich größere Trockenkraft als Bleiverbindungen und finden in der Lack- und Firnisfabrikation ausgiebige Verwendung. Blei-Mangan-Verbindungen vermögen eine stärker

beschleunigende Trockenwirkung auszuüben als Verbindungen des Bleies bzw. Mangans für sich allein, weshalb sie in ausgedehntem Maße benutzt werden. Die Zink- bzw. Kalkverbindungen besitzen eine mäßige Trockenkraft, die für manche Zwecke genügt; man braucht Zinkverbindungen besonders dann, wenn es sich darum handelt, blei- und manganfreie Trockner herzustellen. In neuerer Zeit werden für blei-manganfreie Lacke und Firnisse Kobaltsikkative vielfach verwendet, die sich durch eine bedeutende Trockenkraft auszeichnen.

MEISTER veröffentlichte in der *Farben Ztg.* **14**, Nr. 5 eine Arbeit über das Verhalten von 17 Metallen als „Trockenmittel“. Berücksichtigt wurden: Mangan, Blei, Zink, Calcium, Kobalt, Kupfer, Eisen, Strontium, Cadmium, Nickel, Aluminium, Magnesium, Barium, Zinn, Chrom, Quecksilber und Wismut. Alle Metalle (als niedergeschlagene, harzsaure Salze in Leinöl gelöst) wirkten auf den Trockenprozeß mehr oder weniger beschleunigend ein. Weitere Versuche mit Chrom und Nickel gaben praktisch nicht verwendbare Resultate. Über die Arbeiten mit seltenen Erden als Trockenmittel vgl. F. ULZER und E. DEISENHAMMER, Chem.-techn. Mitteilungen der Versuchsanstalt der k. k. Staatsgewerbeschule Wien **17**, I [1911]. Nach THOS. A. DAVIDSON eignen sich als Trockenmittel am besten diejenigen Metalle, die in höheren Oxydationsstufen auftreten, in erster Linie die Verbindungen des Bleis und des Mangans (Oil and Col. **1908**; *Z. angew. Ch.* **22**, 309 [1909]). Verfasser spricht den Trockenmitteln nur katalytische Wirkung zu. Nach B. BLACKLER soll sich das Trocknen des Leinöls nur beschleunigen lassen durch Zusatz von Blei und Mangan bzw. von beiden Metallen. Bei Verwendung reiner Bleitrockner soll die größte Menge an Metall 1,6% der Ölmenge betragen; bei reinen Mangan-trocknern soll die Metallmenge 0,15% nicht überschreiten. Ein gemischter Trockner mit 0,23% Blei und 0,046% Mangan wirkt schon beschleunigend (*Farben Ztg.* **1910**, 15). Nach W. FAHRION ändern die Sikkative den Chemismus des Autoxydationsvorganges nicht; sie wirken nur beschleunigend und abkürzend auf ihn. Sie übertragen nicht (wie FOKIN meint) atomaren, sondern molekularen Sauerstoff und sind nicht Pseudo-, sondern echte Katalysatoren. Nach S. A. FOKIN ist Kobalt das reaktionsfähigste von allen Metallen; es folgen Mangan und Blei, welche Ansicht durch die Tatsachen in der Praxis bestätigt wurden.

Ein gutes Trockenmittel soll folgende 3 Ansprüche erfüllen: Es muß 1. eine genügende Trockenkraft besitzen, es darf 2. Metallfarben nicht zum Eindicken bzw. Stocken bringen, und es darf 3. keinen Satz bilden. Lösungen von Trockenstoffen in Öl werden nach einigem Stehen häufig trübe, weshalb man sie zur Klärung in offenen Gefäßen absitzen lassen muß. Ein wesentlicher Niederschlag soll sich beim Auflösen eines Trockenmittels nicht bilden; auch sollen nachträgliche Trübungen oder Ausscheidungen nicht oder nur in ganz geringem Maße stattfinden.

Eigenschaften, Herstellungs- und Verwendungsarten der Trockenmittel.

a) Bleiverbindungen: Bleiglätte, Mennige (Bd. **II**, 710, 712), essigsäures (Bd. **V**, 14), borsaures (Bd. **II**, 708), leinölsaures, holzölsaures, perillasaures, harzsaures und mangansaures Blei.

Die Hauptbestandteile der im Handel befindlichen weißen Sikkativpulver sind borsaures Blei bzw. Mangan. Gegenwärtig wird an Stelle von Bleiglätte und Mennige leinölsaures Blei verwendet, das nach 2 Methoden hergestellt wird.

Man erhitzt etwa 100 kg Leinöl mit etwa 10 bzw. 70 kg Bleiglätte bzw. Mennige oder Bleizucker so lange auf 250–300°, bis das Metall vollständig an die Leinölfettsäure gebunden ist. Oder man verseift das Leinöl mit Ätznatronlauge und fällt aus der

Seifenlösung das Linoleat durch Zusatz einer Bleisalzlösung. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen und von anhaftendem Wasser befreit. Auf kaltem Wege wird leinölsaures Blei in der Weise hergestellt, daß man 120 kg Leinölfettsäure mit 10 kg gepulvertem, essigsauerm Blei vermennt und die Mischung gut durchschüttelt. Das Präparat muß frei von Harz sein und kommt in Form gelber, an der Luft sich dunkler färbender Stücke in den Handel.

Holzölsaures Blei wird nach HENRY A. GARDNER durch Fällen von verseiftem Holzöl mit essigsauerm Blei hergestellt (Journ. Franklin Inst. 171, 55, Washington). Es kommt in Form lehmgelber, harzartiger, leicht zerreibbarer Stücke in den Handel und bewirkt in noch höherem Grade als Bleilinoaleat ein hartes Trocknen der Lackschicht. Es soll dem leinölsauren Mangan nach Versuchen von M. BOTTLER und MEISTER an Trockenkraft nicht überlegen sein.

Perillasaures Blei kommt als gelbe Paste in den Handel und löst sich bei 240° zu 1,5 % in Leinöl.

Harzsaures Blei wird erhalten, wenn man Kolophonium bis zur Dünflüssigkeit schmilzt und dann unter ständigem Umrühren die notwendige Menge feingemahlener Bleiglätte in kleinen Mengen zusetzt (s. auch Bd. VI, 404). Um gefälltes, harzsaures Blei zu erhalten, erhitzt man 20 kg Kolophonium mit etwa 32 l Wasser und 3 kg Ätznatron in einem Kessel bis zur völligen Verseifung des Harzes. Zu gleicher Zeit werden 20 kg essigsaueres Blei in etwa 84 l kochendem Wasser aufgelöst. Unter beständigem Umrühren gießt man die Bleiacetatlösung in die oben angeführte Harzseifenlösung, die etwa eine Temperatur von 50–60° haben soll. Das ausgeschiedene harzsaure Blei wird sorgfältig mit warmem Wasser gewaschen und getrocknet. Es löst sich in erwärmtem Leinöl auf und ist auch in Terpentinöl löslich. Zur Erhöhung der Trockenfähigkeit und zur Aufhellung des Lackes schlägt F. WILHELMI, Taucha-Leipzig, vor, den mit geschmolzenem harzsauren Blei hergestellten Lacken leinölsaures Kobalt oder auch Koresin (harzsaures Kobalt vgl. später) zuzusetzen. Aus den mit Bleiverbindungen hergestellten Firnissen scheiden sich unter der Einwirkung von Licht und Luft häufig palmitinsäure bzw. stearinsäure Salze aus, wodurch die Firnisse zwar heller werden, aber auch an Trockenkraft einbüßen. Zur Klärung muß man die mit Bleisalzen erzeugten Firnisse einige Zeit in offenen Gefäßen der Ruhe überlassen (*Farben Ztg.* 18, Nr. 48).

b) Manganverbindungen spielen in der Lack- und Firnisindustrie eine hervorragende Rolle: Manganoxhydroxyd, Braunstein (Mangansuperoxyd), kohlen-saures, borsaures, essigsaueres, leinölsaures, holzölsaures, perillasaures und harzsaures Mangan.

Manganoxhydroxyd ist als braunes bis schwarzes Pulver im Handel, das möglichst frei von Kalk, Eisen und anderen Verunreinigungen sein muß. Es bildet das Ausgangsmaterial zur Herstellung von Harzsikkativen (s. Bd. VIII, 15).

Borsaures Manganoxhydroxyd wird durch Fällung von eisenfreier Mangansulfatlösung mit heißer Boraxlösung erhalten (s. Darstellung Bd. VIII, 9); der weiße Niederschlag wird mit heißem Wasser sorgfältig gewaschen. In analoger Weise wird kohlen-saures Mangan (Bd. VIII, 6) erhalten, ein weißes Pulver, das zur Firnisherstellung vielfach benutzt wird, aber vor allem als Sikkativpulver in der Farbenindustrie Verwendung findet. Essigsaueres Mangan (Bd. VIII, 9) eignet sich zur Herstellung heller Firnisse, die allerdings verhältnismäßig langsam, in etwa 15 Stunden, trocknen. 1½ % davon werden in Leinöl von 180° aufgelöst; aber auch schon ein Zusatz von 1 % wirkt firnisbildend.

Leinölsaures Mangan, dessen Darstellung Bd. VIII, 11 beschrieben ist, findet sich in Form gelber, an der Luft sich dunkel färbender Stücke im Handel; es

muß frei von Blei und Harz sein und wird zur Herstellung fetter Lacke sowie von Druckfirnissen u. dgl. verwendet.

Holzölsaures Mangan gibt außergewöhnlich hart trocknende Öllacke.

Perillasaures Mangan bildet eine gelbweiße Paste, die sich infolge von Oxydation an der Luft rasch schwarzbraun färbt. Das Präparat wird zur Herstellung rasch trocknender Buchdruckfirnisse verwendet.

Harzsaures Mangan (Bd. VIII, 15) kommt im geschmolzenen Zustande in Form dunkelbrauner, durchsichtiger Stücke und als niedergeschlagenes Präparat in Form eines feinen, weißen Pulvers in den Handel. Geschmolzenes harzsaures Mangan verwendet man hauptsächlich zur Herstellung von Hartharz- und Kolophoniumlacken, während das niedergeschlagene harzsaure Mangan zur Herstellung heller, fast farbloser Firnisse, sowie fetter Lacke vielfach Verwendung findet.

c) Bleimanganverbindungen: harzsaures, leinölsaures Bleimangan, sowie mangansaures Blei. Diese Präparate werden sowohl durch Schmelzen als auch durch Fällen (wie oben beschrieben) hergestellt. Zur Herstellung von geschmolzenem harzsauren Bleimangan wird in neuerer Zeit auch durch Fällung hergestelltes mangansaures Blei verwendet. Geschmolzenes harzsaures Bleimangan kommt in Form brauner, glänzender, durchsichtiger Stücke in den Handel, während das niedergeschlagene Präparat ein feines, gelblichweißes Pulver darstellt. Rekordtrockner ist harzsaures Blei-Mangan-Kobalt (F. WILHELMI, Taucha-Leipzig), von dem 5 % als Zusatz zu Fußbodenlack genügen, um letzteren in etwa 5 Stunden hart aufzutrocknen zu lassen. Für bessere Sorten hat sich die Verwendung von 2 % leinölsaurem Blei in Verbindung mit $\frac{1}{2}$ % leinölsaurem Kobalt gut bewährt. MEISTER hat festgestellt, daß die Resinate von Blei und Zink zusammen ähnlich wirken wie Blei-Mangan-Resinat. Das ist deshalb beachtenswert, weil Mangan Trockner wegen ihres Nachdunkelns nicht überall Verwendung finden können. Über die Wirkung von Sikkativen auf Rohöl, Leinöl, Fischöl, Dicköl u. dgl. vgl. „Firniss“, Bd. V, 548. Seit vielen Jahren versuchte man auch kopalharzsaures Blei und Mangan als Trockner einzuführen, die sich aber praktisch nicht bewährten.

d) Kobaltverbindungen: essigsaures, leinölsaures, Holzölsaures, perillasaures und harzsaures Kobalt. Wie bereits bemerkt, besitzen die Kobaltsikkative eine außerordentliche Trockenkraft, die zum Teil den Bleimanganverbindungen überlegen ist. Nach eingehenden Versuchen von M. TOCH sind die Kobalttrockner befähigt, halbtrocknenden Ölen gleiches Trockenvermögen zu verleihen, wie es das Leinöl besitzt. Die Ursache der Entfärbung der Öle und Lacke durch Verwendung von Kobaltsikkativen wird nicht nur auf eine Oxydationswirkung des Kobalts, sondern auch auf optische Wirkungen zurückgeführt.

Essigsaures Kobalt (Bd. V, 16) ist als rotes Krystallpulver im Handel; ein Zusatz von 0,3 % zu rohem Leinöl wirkt firnisbildend. Leinölsaures Kobalt bildet gewöhnlich eine weiche, etwas klebende, braunrote Masse. Die Handelsmarke Spezial (F. WILHELMI, Taucha-Leipzig) eignet sich für besonders helle Produkte und wird für scharf trocknende Standöle und Weißlacke (aus Zinkweiß und Standöl) gern benutzt. Holzölsaures Kobalt soll nach M. TOCH von guter Trockenkraft sein. Perillasaures Kobalt bildet eine dunkel-schwarzbraune Masse. Harzsaures Kobalt kommt als niedergeschlagenes oder geschmolzenes Produkt in den Handel. Erstgenannte Qualität wird als Sikkativpulver verwendet. Koresin ist ein hellrotes Kobaltresinat, das F. WILHELMI, Taucha-Leipzig, für besonders helle Dekorationslacke in den Handel bringt. Es wird bei einer 130° nicht übersteigenden Temperatur in Leinöl gelöst. Blei- und manganfreie Kobaltsikkative werden für die Herstellung

der zur Fabrikation heller Wachstuche dienenden Firnisse verwendet. Diese haben den Vorzug, rein weiße Farben nicht zu verändern und sehr hart und klebfrei aufzutrocknen, ohne nachzugilben oder nachzuröten.

e) Zinkverbindungen haben im allgemeinen keine bedeutende Trockenkraft, die jedoch für manche Zwecke genügt. Es sind zu erwähnen: Zinkoxyd, schwefelsaures und harzsaures Zink. Zinkoxyd dient in Mischung mit borsaurom Manganoxydul zur Herstellung weißer Sikkativpulver (vgl. später). Schwefelsaures Zink wird in Verbindung mit Bleiglätte als Trockenmittel verwendet. In der Praxis findet das harzsaure Zink in der niedergeschlagenen Form vor allem da Verwendung, wo es sich um die Herstellung von blei- und manganfreien Firnissen handelt. Ferner dient dieses Präparat zur Herstellung von Hartharzlacken, zum Härten von Kolophonium, zum Neutralisieren von Kopal, sowie zur Bereitung farbloser, flüssiger Sikkative.

f) Calciumverbindungen spielen für die Lack- und Firnisfabrikation als Trockenmittel kaum eine Rolle, werden aber zum Teil in der Farbenindustrie verwendet. Marmorkalk und harzsaures Calcium dienen zum Härten von Harz (Bd. VI, 404). Schwefelsaures Calcium hat zwar eine gewisse trocknende Wirkung, kann aber vom praktischen Standpunkt als Sikkativ nicht angesprochen werden.

g) Magnesiumverbindungen: harzsaures Magnesium soll der Vollständigkeit halber erwähnt werden, spielt aber im geschmolzenen bzw. gefällten Zustand als Sikkativ kaum eine Rolle; man benutzt es als Härte-, Neutralisations- und Klärmittel für fette Lacke.

h) Tonerdeverbindungen: leinölsaures, palmitinsaures und harzsaures Aluminium. Erstgenanntes Präparat kommt in Form gelber, gummiartiger Stücke in den Handel und wird zur Herstellung matter Lacke, sowie zum Wasserdichtmachen von Geweben u. dgl. verwendet. Palmitinsaures Aluminium ist ein weißes Pulver, das ebenfalls als Mattierungsmittel Anwendung findet. Harzsaures Aluminium zersetzt sich in Lösung verhältnismäßig rasch (unter Ausscheidung von Tonerdehydrat), welche Eigenschaft man praktisch benutzt, um aus diesem Resinat in Verbindung mit Manilakopallacken Hartmattlacke herzustellen.

i) Kupferverbindungen finden als harzsaures und leinölsaures Kupfer in Mischung mit anderen harzsauren Salzen Verwendung zur Herstellung von fäulniswidrigen Anstrichmassen, Schiffsbodenfarben u. dgl.

Sikkativextrakte, flüssige Sikkative, Sikkativpulver.

Sikkativextrakte sind *konz.* Lösungen von gefällten oder geschmolzenen Metalloleaten bzw. -resinaten in Terpentinöl bzw. Terpentinölersatz. Sie werden auch erhalten durch Zusammenschmelzen des Trockenmittels mit Leinöl; auch sind Sikkativextrakte in fester Form, meist harzähnlich aussehende Stücke, im Handel. Sie lassen sich durch Auflösen in Terpentinöl, Terpentinölersatz oder auch Leinöl in flüssige Sikkative überführen. Diese Trockenpräparate führen je nach ihrem Verwendungszweck und aus anderen Gründen verschiedene Handelsnamen, z. B. Universalsikkativ (geschmolzen, niedergeschlagen, hell und dunkel), Sikkativ „Universal“ (fest und halbflüssig), Terebine (hell, weingelb und dunkel), Trockenpräparat flüssig, Helios, Zementine, Xerotine, Vernisine, Rapi-dine u. a. m.

Nach SEELIGMANN-ZIEKE versteht man unter Sikkativ ohne nähere Bezeichnung flüssiges Sikkativ, d. h. Lösungen von Leinölpflastern (Blei- bzw. Manganverbindungen in Terpentinöl bzw. Ersatz) (Ölsikkative), dann auch Lösungen harzsaurer Metall-

verbindungen in diesen Lösungsmitteln, welche Trockenmittel dann als Harzsikkative angesprochen werden.

Ölsikkativ. 14 *kg* Leinöl werden auf etwa 275° erhitzt; darauf wird das Öl vom Feuer genommen und unter Umrühren bis zur völligen Lösung mit 9,5 *kg* Bleiglätte und 0,5 *kg* Braunstein versetzt. Nach Abkühlung auf 180° gibt man 30 *kg* Benzin zu.

Ölsikkativ für helle Farben: 7 *kg* Leinöl, 2 *kg* borsaures Mangan, 1,5 *kg* essigsäures Blei, 13 *kg* Terpentinöl-Benzin 1:1.

Zu den flüssigen Sikkativen gehören die Terebine, die meistens als Bleiterebine im Handel sind, da ihnen in der Regel leinölsaures Blei zugrunde liegt. Es gibt aber auch Terebine, die unter Verwendung von Mangan-, Calcium- und anderen Salzen hergestellt werden. Eine filtrierte Lösung von leinölsaurem Blei in Terpentinöl-Benzin wird in Verbindung mit Wachstertentinöllösung, der häufig Asphaltlösung zugefügt ist, zur Herstellung von Brunoleine benutzt, welches Präparat als Mattierungsflüssigkeit in der Möbelindustrie ausgedehnte Verwendung findet (Bd. VII, 503).

Bei der Auflösung von Metalloxyden in Harzen sind so hohe Temperaturen erforderlich, daß nur mehr oder weniger dunkelgefärbte Produkte entstehen. Zur Herstellung möglichst heller Harzsikkative wird das terpentinreichere französische Harz dem amerikanischen vorgezogen. Ein einwandfreies Harzsikkativ soll keine ungebundenen Harzsäuren enthalten. Harzsikkative trocknen etwa in der halben Zeit als Ölsikkative und zeigen Nachkleben in bedeutend geringerem Maße als diese.

Trockenöle bzw. Harttrockenöle sind Holzölpräparate, die meistens Blei-Mangan-, häufig auch Kalkverbindungen enthalten und sich als gute Trockenmittel für Fußbodenlack, Fußbodenöle u. dgl. bestens eingebürgert haben. Ein Zusatz von etwa 4% genügt, um ein auf 120–140° erhitztes Leinöl in Firnis zu verwandeln.

Dunkle Bleiterebine. 2 *kg* Bleizucker und die gleiche Menge Mennige werden mit 7 *kg* Leinöl bis zur völligen Lösung verkocht. Nach dem Abkühlen wird unter Umrühren die notwendige Menge Verdünnungsmittel zugesetzt.

Helle Bleiterebine. 3 *kg* Bleizucker und etwa 8 *kg* helles Bleiweiß werden mit etwa 14 *kg* Leinöl bis zur vollständigen Lösung der Salze verkocht und nach dem Abkühlen die erforderliche Menge Verdünnungsmittel zugegeben.

Helles Mangansikkativ I. Gefälltes, harzsaures Mangan wird unter Erwärmen in etwa der doppelten Menge Leinöl gelöst. Nach dem Abkühlen setzt man etwa die halbe Menge vom ganzen Lösungsmittel hinzu.

Helles Mangansikkativ II. 5 *kg* gefälltes, harzsaures Mangan wird unter Erwärmen und Umrühren in etwa der doppelten Menge Terpentinöl-Benzin 1:1 gelöst. Die Lösung überläßt man etwa 24 Stunden der Ruhe; sie eignet sich zur Herstellung heller Firnisse und fetter Lacke.

Sikkativpulver. Durch Vermischen von Trockenmitteln mit Farben wird die oft mäßige Trockenkraft der letzteren erhöht. Von Bleiverbindungen eignen sich vor allem borsaures, harzsaures und leinölsaures Blei; aber auch Mangan-, Zink- und andere Metallverbindungen werden zu demselben Zweck verwendet. Sie werden Sikkativpulver genannt und spielen in der Farbenindustrie eine nicht unwesentliche Rolle. Die im Handel befindlichen „weißen Sikkativpulver“ enthalten in vielen Fällen neben borsaurem Mangan auch borsaures Blei. Man braucht sie für trockene oder angeriebene weiße Farben, vor allem für Bleiweißersatzmittel.

Physikalische und chemische Prüfung von Sikkativen (vgl. SEELIGMANN-ZIEKE, 1914, 697).

Statistisches. Dr. F. WILHELM, Taucha-Leipzig, macht über Sikkativlieferungen folgende Angaben:

	1912	1913	1914
Geschmolzene Sikkative (mangan- und bleihaltig) . . .	207000 <i>kg</i>	310000 <i>kg</i>	320000 <i>kg</i>
„ „ (kobalthaltig) . . .	28000 „	85000 „	6000 „
„ „ (auf Basis von Leinöl) . . .	28000 „	30000 „	30000 „
Gefällte „ (mangan- und bleihaltig) . . .	100000 „	120000 „	60000 „
Borsaures Mangan . . .	50000 „	65000 „	40000 „

Literatur: L. E. ANDÈS, Die Harzprodukte. Wien 1905. — M. BOTTLER, Die Trockenmittel in der Lack-, Firnis- und Farbenindustrie. Halle a. d. Saale 1915. — W. FAHRION, Die Chemie der trocknenden Öle. Berlin 1911. — SEELIGMANN-ZIEKE, Handbuch der Lack- und Firnisindustrie. Berlin 1914. — Zeitschriften: *Farben Ztg.* für die gesamte Farben- und Lackindustrie, Berlin. *Kunstst.* München. — *Ch. Rev. Fett- & Harz-I.* Hamburg. — Lack- und Farbenindustrie A. REBS, Pasing-München. — *Journ. Franklin. Inst.* Washington. — *Oil and Colour Trades-Journ.*, London. — *Paint Oil and Drug Review*, Chicago.

Fritz Zimmer.

Silber, Ag, Atomgewicht 107,88, ist im festen Zustande das weißeste Metall und besitzt einen vollkommenen Metallglanz. Es ist außerordentlich streck- und dehnbar; es steht nur dem Gold bezüglich dieser Eigenschaften nach. Es läßt sich in Blättchen von 0,00025 mm Dicke überführen; 0,1 g Silber liefert einen 180 m langen Draht. Die Härte des Silbers ist größer als die des Goldes, dagegen geringer als die des Kupfers; sie beträgt 2,5–3 nach der MOHSSchen Skala und die absolute Härte 91 nach F. AUERBACH. Die Festigkeit des Silbers gegen Zug ist für gezogenes Silber 29 kg/qmm, für angelassenes Silber 16. Die absolute Festigkeit für 1 qcm Querschnitt ist für gegossenes Silber 750, für geschmolzenes, gewalztes oder gezogenes Silber im gewöhnlichen Zustande 1900, in harten Drähten 3500 kg. Das spez. Gew. des gegossenen Silbers beträgt nach G. ROSE 10,514, das des gepreßten Silbers 10,619; nach KAHLBAUM, ROTH und SIEDER ist D_4^{20} des im Vakuum destillierten Silbers 10,4923, des auf 10 000 Atm. gepreßten Silbers 10,5034. Schon MATTHIESEN wies darauf hin, daß es unmöglich sei, konstante Werte für die Dichte des Silbers zu erhalten; als Ursache hierfür ist nach KAHLBAUM und STURM wohl die Fähigkeit des Silbers, Gase zu absorbieren, anzusehen. Die relative Leitfähigkeit des Silbers für Wärme wird zu 100 angenommen; die absolute Wärmeleitfähigkeit ist bei 0° 1,0960, bei 10–97° 0,9628. Die spezifische Wärme ist nach BUNSEN 0,0559, nach REGNAULT 0,057. Die Schmelzwärme für 1 kg Silber beträgt 24,7 Cal., für das g-Atom 2,7 Cal. Das Silber hat von allen Metallen das größte Leitvermögen für Elektrizität. Setzt man es gleich 100, so sind die Werte für Gold 73 und für Kupfer 72–77. Der spezifische elektrische Widerstand des Silbers ist bei 14° 1,609. Nach L. WEILLER bietet ein reiner Silberdraht von 1 mm Durchmesser und 1 km Länge bei 0° einen Widerstand von 19,37 Ohm.

Das Silber schmilzt nach HOLBORN und DAY unter Ausschuß der Luft bei 961,5° und bei Anwesenheit von Luft bei 955,0°, nach WARBURG (*B.* 1916, 476) bei 960,5°. Die Schmelzwärme beträgt für das kg Silber 21,1 Cal. und für das g-Atom 2,3 Cal. Der Siedepunkt des Silbers liegt nach v. WARTENBERG bei 2050–2100°, nach H. C. GREENWOOD (*Ch. Ztrbl.* 1909, II, 1199) bei 1955°. Beim Erhitzen des Silbers im Vakuum ist die Dampfbildung schon bei 680° erkennbar; bei weiterem Erhitzen im Vakuum tritt bei 1360° die Erscheinung des Siedens ein. Von der Regel ausgehend, daß das Verhältnis der Siedetemperaturen zweier Metalle unter Atmosphärendruck für den ganzen Verlauf der beiden Dampfdruckkurven als konstant angenommen werden kann, hat RICHARDS mit Hilfe der bekannten Dampfdrucke des Quecksilbers die Temperaturen für gegebene Dampfdrucke des Silbers berechnet. Demnach beträgt der Dampfdruck des Silbers bei:

729° 0,0002 mm Quecksilber,	bei 1096° 0,285 mm Quecksilber,	bei 1316° 4,38 mm Quecksilber,
986° 0,050 " "	1206° 1,24 " "	1427° 14,84 " "

Diese Zahlen zeigen uns sehr deutlich, daß Gase, die über noch nicht geschmolzenes Metall strömen, schon Gewichtsverluste an Metall durch Verflüchtigung bewirken. Auf diese Weise erklären sich auch die Silberverluste bei der trockenen Silberbestimmung durch Kupelation. Aus dem gleichen Grunde hat man auch im Schmelzbetrieb überall mit nicht unerheblichen Verlusten an Silber zu rechnen.

Das Silber krystallisiert kubisch hexakisoktaedrisch. Das galvanisch oder durch Metalle aus Lösungen abgeschiedene Silber erscheint häufig als schwarzes oder graues Pulver, das aus einem Haufwerk von feinen mikroskopischen Nadeln besteht; in diesem Pulver läßt sich der 6seitige Stern erkennen, welcher aus aneinandergereihten Oktaedern oder Kombinationen von Oktaeder und Dodekaeder entstanden ist. Bei Sublimation im Vakuum erhielt KAHLBAUM mikroskopische Oktaeder mit Hexaedern. Ebenso bilden sich aus dem Schmelzfluß Oktaeder. Sehr formenreiche Krystalle bilden sich bei der Elektrolyse. In der Natur findet sich das Silber meist in verzerrten Krystallen als Draht und haarförmige Masse, selten in wohlausgebildeten Krystallen.

Beim Schmelzen an der Luft oder unter Salpeter hat das Silber die Eigenschaft, aus der Luft Sauerstoff aufzunehmen, u. zw., wie schon LUCAS 1815 beobachtet hat, das 22fache seines Volumens. Beim Erkalten des Silbers entweicht der Sauerstoff wieder, treibt, wenn die Oberfläche etwas erstarrt ist, diese in die Höhe und entweicht schließlich durch sie hindurch so lebhaft, daß er einen Teil der noch flüssigen inneren Masse in Form von Kugeln und Auswüchsen umherschleudert. Man nennt diese Erscheinung das Spratzen des Silbers. Sie tritt nur bei reinem Silber ein. Schon durch verhältnismäßig geringe Beimengungen von Kupfer, Wismut und Zink wird dem Silber diese Eigenschaft genommen. Das Spratzen des reinen Silbers läßt sich durch Luftabschluß oder durch eine Decke von Kohlenstaub, Kochsalz, Pottasche und anderen nicht oxydierend wirkenden Körpern verhindern. Nach A. SIEVERTS und J. HAGENACKER lösen 10 g Silber bei 760 mm Sauerstoffdruck: bei 923° 0,57, bei 973° 21,35, bei 1024° 20,56, bei 1075° 19,39 und bei 1125° 18,49 ccm Sauerstoff, d. h. beim Schmelzpunkt des Silbers zeigt die Kurve der Sauerstoffabsorption einen steilen Anstieg, um dann wieder allmählich abzunehmen. Dagegen wurde von den Genannten festgestellt, daß weder Stickstoff noch Wasserstoff von festem oder geschmolzenem Silber merklich absorbiert werden.

Bei gewöhnlicher Temperatur greift Sauerstoff das Silber auch in Gegenwart von Wasser nicht an. Unter gewöhnlichem Druck wird das Silber auch bei erhöhter Temperatur nicht oxydiert. Dagegen fand H. LE CHATELIER, daß unter einem Druck von mehr als 15 Atm. bei 300° deutliche Oxydation eintritt. Von ätzenden Alkalien wird Silber nur sehr wenig angegriffen. Durch Salpetersäure wird es leicht aufgelöst. Auch starke Schwefelsäure löst, besonders in der Wärme, Silber auf, wobei Silbersulfat und schweflige Säure entstehen. Nach C. LEA ist fein verteiltes Silber auch in Schwefelsäure (1:5) löslich. Das gilt jedoch nach HENDRIXSON nur für Schwefelsäure, welche Sauerstoff gelöst enthält. Salzsäure in wässriger Lösung greift Silber nur oberflächlich an, während organische Säuren es überhaupt nicht auflösen. Silber ist ebenso wie Gold in Cyankaliumlösung löslich. Schwefelwasserstoff greift Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur an und führt es oberflächlich unter Schwärzung in Silbersulfid über. Das Silber verbindet sich mit Chlor zu Silberchlorid. Ebenso wird es durch gewisse Chloride wie CuCl_2 , Fe_2Cl_6 , HgCl_2 in Chlorsilber verwandelt. Durch Zusammenschmelzen mit Schwefel geht es in Schwefelsilber über.

Das Silber legiert sich leicht mit den meisten Metallen, dagegen mit Eisen und Kobalt gar nicht, mit Nickel nur schwierig; mit Quecksilber bildet Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur, viel leichter aber in der Wärme, Amalgame.

Geschichtliches. Das Silber gehört zu den am frühesten bekannt gewordenen Metallen. Es war schon in großen Mengen zu jenen Zeiten im Besitze des Menschen, aus denen unsere ältesten

Nachrichten stammen. So finden wir es in der Bibel vor dem Jahre 2000 v. Chr. erwähnt. Silber floß dem Volke Israel durch die glücklichen Kriegszüge DAVIDS in solchen Mengen zu, daß es in den Tagen des Königs SALOMO „für nichts“ geachtet wurde. Die Phönizier, die lange vor 2000 v. Chr. das Land Kanaan bewohnten, betrieben Kupfergruben in Cypern und auf Euböa und Goldwäschereien auf Thasos; ihr hauptsächlichster Reichtum stammt aber aus dem Silberhandel mit Spanien, der große Mengen Silber nach Asien brachte. Hier strömten in den Hauptstädten der Reiche ungeheure Silbermengen zusammen. In den Heldengesängen des HOMER findet man das Silber öfters erwähnt. Der Blei- und Silberbergbau zu Laurion, der schon vor SOLONS Zeiten im Gange war, lieferte den Athenern einen riesigen Ertrag; er betrug um 500 v. Chr. rund 2,0–2,5 Millionen Mark. Dieser Silberbergbau entwickelte sich bis zum 4. Jahrhundert immer weiter, ging dann aber wieder zurück und kam 102 v. Chr. zum Erliegen. In Italien trieben zwar die Etrusker schon im 9. bis 10. Jahrhundert v. Chr. lebhaften Bergbau; aber das Silber war bei ihnen und bei den Römern bis zur Zeit der punischen Kriege selten. Der gewaltige Silberreichtum der Römer stammte zum größten Teil aus Spanien, wo sie die von den Phöniziern und später von den Karthagern betriebenen Silbergruben im großen Maßstabe ausbeuteten. Aber auch an anderen Orten ihres weiten Reiches gewannen die Römer Silber, so in den Karpathen, in Dacien, bei Call und Comern in der Eifel u. s. w.

Die alten Germanen kannten zwar das Silber, waren aber arm daran. TACITUS kannte nur ein einziges Silberbergwerk in Deutschland, das nur sehr wenig abwarf. Ein bedeutender Silberbergbau entstand erst später bei Markirch im Elsaß, dessen größte Blüte aber erst in das 16. Jahrhundert fällt. Im Jahre 968 begann man die Erzlagerstätten des Rammelsberges bei Goslar am Harz abzubauen. Die Grube kam aber bald wieder durch Pest und Hungersnot zum Erliegen. Zwischen 1110 und 1120 wurde dieser Silberbergbau wieder aufgenommen, und er lieferte dann solche Erträge, daß ein großer Teil des Silbers, welches um jene Zeit in Europa im Umlauf war, vom Rammelsberge stammte. 1340 stürzten die Gruben zusammen. Erst 1430 wurde der Abbau des Silbervorkommens durch die freie Reichsstadt Goslar wieder in Angriff genommen. Streitigkeiten zwischen der Stadt und dem Herzogtum Braunschweig fingen 1521 an und endeten 1549 damit, daß der größte Teil des Besitzes an die Herzöge überging. Später wurde der Berg- und Hüttenbetrieb gemeinschaftliches Eigentum von Hannover und Braunschweig, nach 1866 von Preußen und Braunschweig. Der Abbau der Silbererzadern des Gangbezirkes von St. Andreasberg im Harz wird zuerst 1487 erwähnt. Die Glanzzeit des Andreasberger Bergbaues fällt in die Jahre 1565–1570; darauf folgte ein längerer Stillstand; seit 1646 war aber dieser Silberbergbau bis 1911 wieder ununterbrochen im Gange, in welchem Jahre er schließlich endgültig aufgegeben wurde.

Von größter Bedeutung ist das Vorkommen und die Ausnutzung der Silbererze Sachsens, besonders in der Gegend von Freiberg, geworden. Der sächsische Silberbergbau hat einen entschiedenen Einfluß auf die Entwicklung des Bergwesens in ganz Deutschland und darüber hinaus in juristischer, administrativer und technischer Beziehung ausgeübt und zeigte den wohlthätigen Einfluß wahrer Wissenschaftlichkeit und der sorgfältigen Pflege der Naturwissenschaften auf die fortschreitende Benutzung der unterirdischen Schätze. In Sachsen soll der Bergbau bei Mittweida und Frankenberg 922–930 rego geworden sein; der Bergbau bei Siebenlehn entstand 970, der bei Freiberg um 1163; der Bergbau bei Schneeberg begann 1471; die Gruben von Annaberg wurden 1496 eröffnet. Ende des 14. Jahrhunderts verfiel zunächst der Freiburger Bergbau; aber zur Reformationszeit blühte er wieder auf. Die Höchstproduktion an Silber erreichte Freiberg im Jahre 1884 mit 35057 *kg* Silber. Von da erfolgte wegen der andauernden Entwertung des Silbers ein ständiger Rückgang, der im Jahre 1913 zur gänzlichen Einstellung des Bergbaues führte. Man schätzt die durch den Freiburger Bergbau seit 1163 bis jetzt ausgebrachte Silbermenge auf 5 400 000 *kg* im Werte von über 90 Millionen Mark.

In Böhmen wurde schon im 8. Jahrhundert Bergbau auf Silber betrieben; der Bergbau zu Příbram wurde 753, zu Mies 1131, zu Kuttenberg 1240 eröffnet. In Ungarn wanderten deutsche Bergleute ein und brachten im 12. Jahrhundert den Bergbau zu Schmölnitz und Kremnitz zur Blüte; sie gründeten dann im 14. Jahrhundert Neusohl und im 15. Jahrhundert Schmöltnitz und Kapnikbanya. In Mähren soll der Bergbau von Iglau der älteste sein. Auch in Tirol und Steiermark entstanden Silberbergwerke, die im Mittelalter von Bedeutung waren. Weniger bedeutend war der Silberbergbau in Schlesien bei Beuthen (1229) und Tarnowitz (1519) und der im Schwarzwalde. In Schweden waren die Gruben von Sala schon im 8. Jahrhundert im Betrieb. Der Silberbergbau von Kongsberg in Norwegen wurde 1623 durch deutsche Bergleute eröffnet. Im Ural begann der Silberbergbau erst 1814, im Altai 1743.

Im Jahre 1522 kam das erste Silber aus Mexiko nach Europa, nachdem die Spanier Mexiko besetzt hatten. Die nun entstehende gewaltige Einfuhr von Silber aus Mexiko und Südamerika war von wesentlichem Einfluß auf den europäischen Silberbergbau. Die Weltproduktion an Silber stieg innerhalb von 50 Jahren auf das Zehnfache. Eine Reihe von Silbervorkommen wurde in Mexiko entdeckt; 1540 wurden die Gruben von Zacatecas, einige Jahre später von Durango, 1548 von Guanajuato eröffnet. Die 1557 durch BARTOLOMÉ DE MEDINA erfolgte Einführung des Amalgamationsverfahrens für die Gewinnung des Silbers hob die Produktion Amerikas an Silber ganz gewaltig, da der größte Teil seiner Silberdistrikte aus Mangel an Brennmaterial die Erze nicht verschmelzen konnte. Große Mengen an Silber wurden auch in Südamerika gewonnen. Das Silbervorkommen von Potosi in Bolivien wurde 1545 entdeckt; 1571 wurde in Bolivien und Peru die Amalgamation eingeführt; Chile lieferte von 1720 an große Silbermengen. Die Silberproduktion der Vereinigten Staaten beginnt erst 1839, u. zw. infolge der Entdeckung des Comstock Lode in Nevada. Die Menge Silber, die sie auf den Markt brachten, stieg sehr rasch, und in den Siebzigerjahren überholte die Silbererzeugung der Vereinigten Staaten diejenige Mexikos. Die Vereinigten Staaten sind heute der größte Silberproduzent der Erde. Seit 1885 liefert auch Neu-Südwaales Silber aus den Broken-Hill-Gruben, u. zw. ist die Produktion derartig groß, daß Australien zeitweise als Silberproduzent an dritter Stelle steht.

Vorkommen. Von den Mineralien, welche zur Gewinnung des Silbers dienen, sind als Silbererze im engeren Sinne folgende zu nennen:

		Härte	Spez. Gew.	Krystallsystem	Gehalt an Ag %
Silber, gediegen	Ag	2,5–3	10–12	regulär	72–100
Silberglanz	Ag ₂ S	2–2,5	7,2–7,4	"	87,1
Schwefelsilber					
Diskrasit	Ag ₂ Sb	3,5	9,4–10	rhombisch	64,3–94,1
Antimonsilber					
Pyrargyrit					
Antimonsilberblende	Ag ₃ SbS ₃	2,5	5,57	hexagonal	59,8
Rotgültigerz, dunkles					
Proustite					
Arsensilberblende	Ag ₃ AsS ₃	2,5	5,57	"	65,5
Rotgültigerz, lichtet					
Miargyrit	AgSbS ₂	—	—	—	37,0
Silberantimonglanz					
Melanglanz					
Sprödglasserz	Ag ₅ SbS ₄	2–2,5	6,2–6,3	rhombisch	68,5
Stephanit					
Schwarzgültigerz					
Polybasit	(Ag, Cu) ₉ (As)S ₆	2–2,5	6–6,25	monoklin	64–72
Eugenglanz					
Silberfahlerz	4(Cu ₂ , Ag ₂ , Fe, Zn)S, Sb ₂ S ₃	3–4	4,36–5,36	regulär	bis 32
Antimonfahlerz					
Weißgültigerz, dunkles	(Cu, Ag) ₂ S	2,5–3	6,2–6,3	rhombisch	33,1
Silberkupferglanz	AgCl	1–1,5	5,5–5,6	regulär	75,2
Chlorsilber					
Silberhornerz	AgBr	1–2	5,8–6	"	57,4
Bromsilber	AgJ	1–1,5	5,7	hexagonal	bis 45,9
Jodsilber					

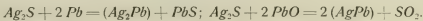
Ferner findet sich das Silber in vielen anderen Erzen, im Bleiglanz, in Kupfererzen, in Zinkblende, Arsenkies, Eisenkies u. s. w. Der Bleiglanz enthält stets Silber, meist 0,01–0,03 %, zuweilen bis 0,5 %, selten über 1 %. Für viele Gegenden sind der silberhaltige Bleiglanz und die Zinkblende die wichtigsten Silbererze, und es liefern daher eine große Anzahl unserer bedeutenderen Silbererzgruben neben den Silbererzen auch Blei- und Zinkerze. Große Mengen Silber finden sich auch in den Kupfererzen und Schwefelkiesen. Diese geschwefelten Erze liefern für die hüttenmännische Gewinnung mehr Silber als die eigentlichen Silbererze.

Von den Silbererzen findet man Chlorsilber, Jodsilber, Bromsilber neben gediegenem Silber in der Oxydationszone der Lagerstätten, während die Fahlerze, Silberglanz, gediegen Silber, Antimon- und Arsen Silber mit besonderer Vorliebe in der Zementationszone auftreten. In der primären Zone treten meist silberhaltiger Bleiglanz, silberhaltige Zinkblende und silberhaltiger Schwefelkies auf; daneben können gediegen Silber, Silberglanz und Fahlerze primär, wenn auch seltener und in geringerer Menge, vorkommen.

Bestimmungsmethoden. Zur dokimastischen Bestimmung des Silbers bedient man sich meist des trockenen Weges, nur für silberreiche Legierungen vielfach des nassen Weges. Die Proben für die Bestimmung des Silbers in Substanzen, welche keine Legierungen sind, wie in Erzen, Hüttenprodukten u. s. w., sind in der Regel trockene Proben.

Die Silberproben auf trockenem Wege. Die Silberproben auf trockenem Wege beruhen auf der Ansammlung des Silberinhalts des Erzes u. s. w. im Schmelzfluß in einem Bleikönig, einem sog. Werkblei, während die übrigen Bestandteile des zu untersuchenden Materials durch geeignete Zuschläge verschlackt werden, und der Trennung des Bleies und Silbers des erhaltenen Bleikönigs durch oxydierendes Schmelzen, durch das sog. Abtreiben, wobei das Blei oxydiert und entfernt wird, während das Silber metallisch zurückbleibt und zur Wägung gebracht werden kann.

Bei dem ersten Teil der Probe, dem Verschmelzen des Materials, durch das man das Silber mit Hilfe von Blei aus dem Erz u. s. w. extrahiert, kann das Blei sowohl im metallischen als auch im oxydierten Zustand als Bleiglätte zugeschlagen werden. Das Blei bzw. das Bleioxyd zerlegt die Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen u. s. w. des Silbers, dieses freimachend und in sich aufnehmend.



Je nach der Menge der Verunreinigungen muß bei diesem Schmelzen die Oxydationswirkung kleiner oder größer sein. Bei unreinen Materialien, namentlich bei Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen, wendet man die stärkere Oxydation durch den Sauerstoff der Luft an und gibt das Blei in Form von metallischem Blei zu; in diesem Fall muß die Probe in flachen Gefäßen, Scherben, ausgeführt werden, in denen es möglich ist, die Oxydation der Verunreinigungen durch die über die geschmolzene Masse hinwegstreichende Luft zu bewirken. Bei Erzen dagegen, bei denen die Oxydation durch Bleioxyd ausreicht, da das Silber metallisch oder an Salzbildner gebunden vorhanden ist, wendet man tiegelartige Gefäße, Tiegel, Tuten, an und schlägt Bleiglätte zu. Die erstere Silberbestimmungsmethode ist die sog. Ansiedeprobe oder Eintränkprobe, die letztere die sog. Tuten- oder Tiegelprobe. Die kombinierte Blei- und Silberprobe, bei der man auf trockenem Wege den Blei- und Silberinhalt des zu untersuchenden Materials ohne Bleizuschlag als silberhaltigen Bleikönig erschmilzt und in dem König das Silber durch Abtreiben desselben bestimmt, ist im allgemeinen nicht mehr gebräuchlich, da sie zu niedrige Resultate liefert.

Die trockene Probe für Erze und Hüttenprodukte.

1. Die Ansiedeprobe. Man schmilzt das Erz mit silberfreiem Blei und Borax auf dem Scherben bei geschlossener Muffel ein. Nach dem Einschmelzen läßt man in die Muffel Luft eintreten; dabei bildet sich Bleioxyd, das seinen Sauerstoff an die Schwefel-, Arsen- und Antimonmetalle abgibt, diese oxydierend. Die entstandenen Oxyde werden zum Teil verflüchtigt, zum Teil verschlackt; vorhandene Erden und Kieselsäure werden ebenfalls verschlackt. Man erhält bei diesem Schmelzen einen Bleikönig und eine Schlacke, welche man nach dem Erkalten auf mechanischem Wege voneinander trennt. Blei und Silber trennt man dann durch Abtreiben auf Kapellen. Das Blei wird in der Hitze durch den Sauerstoff der Luft zu Bleioxyd oxydiert, das zum Teil verdampft, zum Teil von der porösen Masse des Gefäßes, in dem der Prozeß ausgeführt wird, der Kapelle, aufgesogen wird. Das Silber bleibt unoxydiert als Korn zurück, das zur Wägung gebracht wird. Die Anzahl der einzuwiegenden Proben bzw. der zu beschickenden Ansiedescherben richtet sich im wesentlichen nach dem Silbergehalt des zu untersuchenden Erzes. Man wiegt bei einem Silbergehalt von:

0,01—0,40 %	2 Scherben	0,81—1,50 %	4 Scherben	3,00 % und mehr	8—10 Scherben
0,41—0,80 %	3 „	1,51—3,00 %	6 „		

ein. Die Menge des zuzuschlagenden Bleies richtet sich im allgemeinen nach der Schmelzbarkeit des Erzes und der Zersetzbarkeit seiner Schwefel-, Arsen- und Antimonmetalle durch Bleioxyd; die Menge des zuzuschlagenden Borax hängt von der Menge und der Strengflüssigkeit der zu verschlackenden Erden und Metalloxyde ab.

Beschickungsbeispiele:

Material	Bleimenge- -fache von der Erz- -ein- -wage	Boraxmenge % der Erz- -ein- -wage	Material	Bleimenge- -fache von der Erz- -ein- -wage	Boraxmenge % der Erz- -ein- -wage
Erze			Hüttenprodukte		
Bleiglanz, rein	6	15	Bleistein	10–20	20
„ kiesig	8–10	20–25	Kupferstein	12–16	15
„ blendig	8–10	20–25	Rohstein	10–12	25
Dürrerz, gewöhnlich	12–14	15	Speise	10–20	20
„ basisch	8	25	Ofenbruch	12–14	15
„ sauer	8	25	bleischer Herd	8	20
„ kiesig	12–14	15	Schlacken	12–14	15
Kupfererze	10–20	15	Metalle und Legierungen		
Nickelerze	20	20	Kupfer	20	15
Kobalterze	20	20	Zink	16	15
Zinkerze	10–20	20	Zinn	16	15
Zinnerze	20	20	Messing	20	20
Antimonerze	10–16	bis 50	Bronze	20	25
	16	„ 50	Hartblei	16	25–50
			gold- und silberhaltige Gekrätzte	10	20

Das Vorrichten der Ansiedeprobe wird in der Weise ausgeführt, daß man einen Probierzentr – gleich 5 g im Harz, gleich 3,75 g in Sachsen – des Materials mit der Hälfte des Bleies mischt, darauf als Decke die zweite Hälfte des Bleies und darauf den Borax gibt. Die Ansiedeprobe wird in einem Muffelofen ausgeführt. Das Ansieden zerfällt in 3 Perioden: 1. das erste Heißtun, 2. das Kalttun und 3. das zweite Heißtun. Von diesen bezweckt das erste Heißtun das Einschmelzen; es geschieht bei geschlossener Muffel. Nach beendetem Einschmelzen sollen die Massen flüssig sein und eine völlig glatte Oberfläche zeigen; es dürfen keine ungeschmolzenen Teilchen mehr vorhanden sein und sich keine Ansätze am Rand zeigen; das glühende, stark dampfende Bleibad ist von einem dunklen glatten Schlackenring umgeben. Das Kalttun ist die Oxydations- und Verschlackungsperiode. Man öffnet das Muffeltor; infolgedessen wird Luft durch den Essenzug über die geschmolzenen Massen nach den hinteren Öffnungen der Muffel angesaugt, und dieser Luftstrom wirkt oxydierend auf die geschmolzenen Massen ein. Während des Kalttuns wird unter fortgesetzter Oxydation des Bleies und der fremden Metallverbindungen der vom Rande des Scherbens ausgehende Schlackenring, in dessen Mitte das geschmolzene Blei sichtbar ist, immer größer, und schließlich wird die ganze Oberfläche des Bleikönigs zugeschlackt. Das zweite Heißtun bei geschlossener Muffelmündung und stärkerem Feuern hat den Zweck, die erkalteten und dickflüssig gewordenen Massen wieder heiß und dünnflüssig zu machen. Das Ansieden ist beendet. Die geschmolzenen Proben werden ausgegossen, Schlacke und Bleikönig nach dem Erkalten sorgfältigst voneinander geschieden.

Das Abtreiben des Blei-Silber-Königs findet auf sog. Kapellen, Gefäßen aus Mergel, Knochenasche u. s. w., die porös sind, statt. Die Kapellen werden zunächst abgeätmet und ausgeglüht, um Wasser und Kohlendioxyd aus ihnen zu entfernen. Dann werden die Bleikönige aufgesetzt und bei geschlossener Muffel eingeschmolzen. Nach dem Öffnen der Muffel beginnt das Bleibad zu treiben und zu dampfen. Während des Treibens ist die Temperatur in der Muffel allmählich und gleichmäßig in dem Maße, wie das Metallbad immer reicher an Silber und dementsprechend schwerer schmelzbar wird, zu steigern. Das Ende des Treibens bildet das Blicken des Silbers, der sog. Silberblick. Kurz vor diesem Moment spielt das Silberkorn, während die letzten feinen Glättehäutchen über dem Korn hinziehen, in denen sich das Licht in Regenbogenfarben zerlegt, in allen Farben; es findet das Blumen statt. Sobald diese letzten dünnen Häutchen von der Kapelle aufgesogen worden sind, blickt das Silberkorn; es zeigt den tiefdunklen, reinen Silberglanz; das Gewölbe der Muffel spiegelt sich deutlich erkennbar in dem Silberkorn wieder. Bei dem Herausnehmen der Kapelle mit dem Silberkorn ist das Korn allmählich abzukühlen. Tritt die Abkühlung rasch ein, so spritzt das Silber, d. h. der Sauerstoff, der vom Silber aufgenommen ist, tritt rasch und unter starkem Herumspritzen von Silberteilchen aus der erstarrten Oberfläche des Silberkorns heraus, so Silberverluste erzeugend. Das Korn wird sorgfältig abgeputzt und gewogen. Bei der Ansiedeprobe treten Silberverluste ein. Sie bestehen in Verlusten durch Verschlackung, durch Verflüchtigung und durch den sog. Kapellenzug, d. h. durch Einziehen von Silber mit dem Bleioxyd in die Kapelle. Der Silberverlust ist bei kleinen Körnern, also bei Körnern von silberarmen Materialien, prozentual bedeutender, 2–4%, als bei größeren, wo er nur 1– $\frac{3}{4}$ % beträgt.

2. Bei der Tiegel- oder Tuttenprobe verschmilzt man die zu untersuchenden Materialien mit Bleioxyd, welches etwaige Schwefelverbindungen zersetzen soll, mit Flußmitteln, wie Pottasche, Soda, Borax, Fensterglas, zur Verschlackung der Metalloxyde und Erden, sowie der Kieselsäure und mit etwas Reduktionsmittel wie Kohlenstaub, Mehl, Weinstein, schwarzem Fluß, um das Bleioxyd zu Blei zu reduzieren, das dann das Silber aufnehmen soll. Die Tiegelprobe bietet vor der Ansiedeprobe den erheblichen Vorteil, daß man größere Mengen Probegut auf einmal verarbeiten kann. Während man einen Ansiedescherben nur im allgemeinen mit 1 Zentner beschickt, faßt eine Tutte je nach der Größe 4, 5, 10 bis zu 20 Zentner. Für die Tiegelprobe eignen sich aber nur reinere Materialien, die arm sind an Schwefel, Arsen und Antimon; auch eignen sich für die Tuttenprobe nicht Materialien mit hohen Kupfer-, Nickel- oder Kobaltgehalten.

Das Beschicken geschieht bei der Tuttenprobe in der Weise, daß man das eingewogene Erz mit der Hälfte des Flußmittels, des Reduktionsmittels und der Bleiglätte mischt, dieses Gemisch in die Tutte füllt, darauf die zweite Hälfte der Zuschläge und dann der Reihe nach die Verschlackungsmittel und am Schluß darüber eine Decke von 5–8 mm Höhe von Kochsalz gibt, auf die man einen Holzkohlenwürfel legt. Die Tutte wird mit einem Deckel verschlossen und in die dunkelrote Muffel eingesetzt. Das Einschmelzen muß bei geschlossener Muffel vorsichtig bei allmählich gesteigerter Temperatur stattfinden, um ein Übersäumen der Schmelze zu vermeiden. Ist die Masse eingeschmolzen, so schmilzt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde gut bei möglichst hoher Temperatur. Man nimmt dann die Tutten heraus, läßt abkühlen und schlackt aus; der Bleikönig wird abgetrieben und das Silber gewogen.

Beispiele von Beschickungen für die Tuttenprobe:

	Kerate Ztr.	Gold-Silber- Gekrätz Ztr.	Gold-Silber- Erz Ztr.	Schlacke Ztr.	
Probegut	2	5	5	4	Diese Bestandteile werden gemischt und kommen auf den Boden der Tutte
Flußmittel (Soda und Pottasche, erste Hälfte)	4	5	5	5	
Weinstein (Reduktionsmittel)	—	0,5	0,5	0,5	
Bleiglätte (Ansammelmittel)	8	10	10	10	

Darauf kommen der Reihe nach noch die folgenden Beschickungsmaterialien:

Flußmittel (Soda und Pottasche, zweite Hälfte)	4	5	5	5
Boraxglas (Verschlackungsmittel)	0,2–0,5	0,2–0,5	0,2–0,5	—
Fensterglas (Verschlackungsmittel)	0,2	0,2	—	—

Kochsalzdecke, Holzkohlenwürfel.

3. Die trockene Probe für Legierungen. Für die Bestimmung des Silbers in Legierungen bedient man sich gewöhnlich ebenfalls des trockenen Weges; nur für kupferhaltiges Silber und sehr silberreiche Silberlegierungen, wie Brandsilber, Barrensilber u. s. w., wendet man den nassen Weg an. Der trockene Weg besteht hierbei entweder darin, daß man die silberhaltige Legierung, z. B. silberhaltiges Werkblei, direkt abtreibt oder, wenn die Legierung selbst nicht genügend Blei enthält, nach Bleizusatz abtreibt, oder darin, daß man die Legierung, z. B. Antimonblei, Schwarzkupfer u. s. w. erst wie die Erze ansiedet und dann den erhaltenen Bleikönig abtreibt.

Die Menge des beim direkten Abtreiben zuzuschlagenden Bleies ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Gehalt der Legierung an Silber Kupfer		Menge des zuzuschlagenden Bleies: sie beträgt von der Menge der angewendeten Legierung das
unter 50%	über 50%	18–20fache
50%	50%	16–17 "
60%	40%	14 "
70%	30%	12 "
80%	20%	10 "
90%	10%	7 "
95%	5%	3 "
100%	—	0,3 "

Man kann den jeweilig beim Abtreiben einer Legierung auftretenden Silberverlust durch eine Kontrollprobe bestimmen: Man stellt durch eine Vorprobe den ungefähren Silbergehalt der Legierung fest, stellt sich aus reinem Silber und Elektrolytkupfer ein Gemisch der Metalle in der Zusammensetzung, wie sie die zu untersuchende Legierung besitzt, her und treibt diese Legierung mit der zu untersuchenden Legierung zusammen unter dem Zusatz einer gleichen Bleimenge unter möglichst gleichen Bedingungen wie die zu untersuchende Legierung ab. Die Differenz zwischen der für die Legierung eingewogenen Silbermenge und dem Gewicht des ausgewogenen Silberkorns ergibt den Silberverlust beim Abtreiben der beiden Legierungen. Es kann sich jeder Probierer, der einigermaßen gleichmäßig arbeitet, eine Korrekturabelle aufstellen, aus der er ohne weiteres für irgend eine Silberlegierung den Silberverlust beim Abtreiben mit einer entsprechenden Bleimenge ablesen kann.

Beschickungen für das Ansieden von Silberlegierungen:

Material	Einwage Ztr.	Bleimenge	Borax
Amalgam	0,5–1,0	6–8fach	—
Argentan	0,1	20–24 "	50%
Blei-Silber, arm	4–8	—	—
" " reich	0,5–4	—	—
Blei, antimonhaltig	0,5–2	4 "	20%
Blicksilber	0,1	4–5 "	—
Brandsilber	0,1	3–4 "	—
Bronze	0,5	20–24 "	20–25%
Unreines Kupfer	0,5	16–20 "	10–15%
Garkupfer	0,5	18–20 "	10%
Messing	0,5	20 "	50%
Münzlegierung	0,1	2–6 "	20%
Zink	0,2	16 "	20%

Die nassen Proben für Legierungen.

Der nasse Weg kommt namentlich für silberreiche Legierungen, wie Brandsilber, Blicksilber, Feinsilber, und für die Münzlegierungen in Anwendung. Die angewendeten Proben sind maßanalytische, u. zw. sind die gebräuchlichsten Methoden die GAY-LUSSAC'sche Chlornatrium- und die VOLHARD'sche Rhodanprobe. Diese Proben haben gegenüber dem trockenen Wege den Vorteil, daß sie genauer sind als dieser. Es lassen sich mit Hilfe dieser Proben die Silbergehalte der Legierungen bis auf 0,5%, ja sogar bis auf 0,1% bestimmen.

Die Chlornatriumprobe von GAY-LUSSAC beruht auf der Ausfällung des Silbers als weißes Chlorsilber aus salpetersaurer Lösung durch Natriumchlorid: $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$.

Verwendet man zur Fällung des Silbers eine Kochsalzlösung von bekanntem Gehalte, so kann man aus der verbrauchten Menge Kochsalz auf Grund dieser Gleichung den Silbergehalt der Lösung und dementsprechend den Silbergehalt der gelösten Legierungsmenge, beziehentlich den Silbergehalt der Legierung selbst berechnen. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß ein geringer Zusatz von verdünnter Kochsalzlösung keine Trübung von Chlorsilber in der klaren Lösung erzeugt. Um eine Klärung der Chlorsilber enthaltenden Lösung zu erhalten, muß man die Lösung nach jedem Kochsalzzusatz in einer Schüttelflasche so lange schütteln, bis sich das Chlorsilber klar absetzt. Zur Titration verwendet man eine n-Natriumchloridlösung, von der 1 *ccm* annähernd 10 *mg* Silber ausfällt, und eine $\frac{1}{10}$ -Kochsalzlösung, von der 1 *ccm* 1 *mg* Silber entspricht. Den tatsächlichen Wirkungswert der Kochsalzlösung stellt man gegen eine bekannte Menge chemisch reinen Silbers fest. Die Einwäge der Legierung wählt man auf Grund der Vorprobe so, daß beim Titrieren auf jeden Fall mehr als 100 *ccm* der n-Kochsalzlösung verbraucht werden und dann das Ende der Titration noch mit einigen wenigen Zusätzen von $\frac{1}{10}$ -Kochsalzlösung zu erreichen ist.

Die Rhodanprobe von VOLHARD beruht darauf, daß das Silber aus salpetersaurer Lösung durch Rhodankalium oder Rhodanammonium nach der Gleichung: $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{CNS} = \text{AgCNS} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ gefällt wird. Zur Erkennung des Endes der Reaktion der Lösung des Silbers bedient man sich des Zusatzes einer Lösung eines Eisenoxydsalzes als Indicator. Sobald alles Silber gefällt ist, bildet das Rhodanammonium mit dem Eisenoxydsalze Eisenrhodanid, das die zu titrierende Flüssigkeit rot färbt. Als Titerlösung verwendet man eine Lösung, von der 1 *ccm* 10 *mg* Silber entspricht.

Die Scheidung des Goldes vom Silber.

Da die bei der trockenen Probe erhaltenen Silberkörner stets auch den Goldgehalt des Erzes u. s. w. enthalten, so ist, um das Silber zu bestimmen, noch die Scheidung des Goldes vom Silber auszuführen, die mit Salpetersäure ausgeführt wird. Das Silber wird bei dieser Scheidung jedoch nur dann vollständig herausgelöst, wenn auf 1 Tl. Gold mindestens 1,75 Tl. Silber in der Legierung enthalten sind. Man bezeichnet diese Scheidung als die Scheidung nach dem Quart oder die Quartation, da man früher annahm, daß sich das Silber nur dann vollständig aus dem Gold herauslösen lasse, wenn das Verhältnis Silber zu Gold mindestens 3 : 1 sei. Ist das Verhältnis 1 : 1,75 bis 1 : 5, so bleibt das Gold nach der Herauslösung des Silbers noch kompakt; ist das Verhältnis größer als 1 : 5, so zerfällt das Gold nach der Scheidung zu Pulver. Man unterscheidet dementsprechend zwischen Röllchenprobe und Staubgoldprobe. Im ersten Fall, in welchem in der Legierung das angegebene Verhältnis von Gold zu Silber vorhanden sein muß, wird die Legierung zu einem Röllchen oder Löckchen ausgewalzt, das man zur Lösung des Silbers mit Salpetersäure behandelt; das Gold wird in der Röllchenform zur Wägung gebracht. Diese Methode ist naturgemäß genauer als die Staubgoldprobe. Man behandelt die Legierung in der Hitze einmal mit Salpetersäure von 1,2 *spez. Gew.*, dann 2mal mit solcher von 1,3 *spez. Gew.* und kocht schließlich 3mal mit Wasser aus. Die Probe wird in Porzellanschälchen mit umgebördeltem Rand, sog. PLATTNER'schen Schälchen, oder in gut gekühlten Glaskolben ausgeführt. Beim Trocknen der Staubgoldprobe erhitzt man das Staubgold so stark, daß die Goldteilchen zusammensintern und dann eine zusammenhängende Masse bilden, die sich leicht auf das Wägeschälchen bringen läßt. Der Silberinhalt der eingewogenen Legierung wird gefunden als Gewichts-differenz zwischen dem Gewicht des Silber-Gold-Korns und dem Gewicht des ausgewogenen Goldes. Um die Röllchenprobe ausführen zu können, muß man die zu dem gewünschten Verhältnis von 1 : 1,75 bis 1 : 5 zwischen Gold und Silber in der Legierung erforderliche Menge Silber zulegen, sofern sie sich nicht schon von vornherein in der Legierung befindet, man muß quartieren.

Die Menge des Quartiersilbers ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle:

Auf 250 *mg* Legierung mit

100%	Au	900%	Ag	setzt man reines Silber zu	62,5 <i>mg</i>
200%	"	800%	"	"	125,0 "
300%	"	700%	"	"	127,5 "
400%	"	600%	"	"	250,0 "
500%	"	500%	"	"	312,5 "
600%	"	400%	"	"	375,0 "
700%	"	300%	"	"	437,5 "
800%	"	200%	"	"	500,0 "
900%	"	100%	"	"	562,5 "
1000%	"	—	"	"	625,0 "

Das Quartieren findet auf der Kapelle statt, indem man die Legierung mit der entsprechenden Menge Blei und Silber auf dieser einschmilzt und abtreibt. Die hierbei zuzuschlagende Menge Blei ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle.

Auf 250 mg Legierung mit

1000—980‰ Au	setzt man	Probierblei zu, wenn die Legierung kupferhaltig	4 g,	silberhaltig	2 g ist
980—920‰	"	"	"	6 "	3 "
920—875‰	"	"	"	8 "	4 "
875—750‰	"	"	"	10 "	5 "
750—583‰	"	"	"	12 "	6 "
583—333‰	"	"	"	14 "	7 "
unter 333‰	"	"	"	16 "	8 "

Das erhaltene Korn wird ausgeplattet, ausgeglüht, auf 0,5 mm Stärke ausgewalzt und um die Pinzette spiralförmig zu einem Röllchen zusammengerollt. Ebenso muß man für die Scheidung Silber zuquartieren, wenn der Goldgehalt größer ist, als dem Verhältnis Gold zu Silber 1:1,75 entspricht, weil sonst bei der Scheidung nicht alles Silber aus dem Gold herausgelöst wird. In diesem Fall wird jedes Korn mit einer mindestens etwa 3mal so großen Menge des goldfreien reinen Silbers in ein kleines Bleiblech verpackt und auf einer Kapelle in der Muffel abgetrieben.

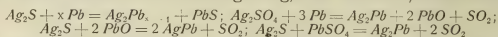
Ein Platingehalt der Legierung macht das Gold-Silber-Korn nach dem Abtreiben oberflächlich kristallinisch, feinklöcherig und rauh. Viel Platin erzeugt flache, matte, rauhe Körner. Geringe Mengen Platin werden bei der Gold-Silber-Scheidung beim Vorhandensein der 3fachen Menge Silber mit dem Silber gelöst; im andern Fall bleibt das Platin beim Gold zurück. Eine Trennung des Gold-Silber-Platin-Korns erfolgt am besten auf nassem Weg. Palladium geht bei der Scheidung in Lösung, wenn man die Legierung mit der 3fachen Menge Silber legiert. Ein Iridiumgehalt ist kenntlich an den schwarzen Flecken, die es auf dem Gold-Silber-Korn nach dem Abtreiben erzeugt. Man löst dann das Gold in Königswasser, wobei das Iridium ungelöst bleibt. Das Gold fällt man aus der Lösung mit Eisenvitriol und bringt es zur Wägung.

Die Gewinnung des Silbers. Die Gewinnung des Silbers aus seinen Ausgangsmaterialien geschieht auf trockenem, nassem oder elektrometallurgischem Wege. Der trockene Weg der Silbergewinnung besteht entweder in einer Überführung des Silbers im Schmelzflusse in eine Blei-Silber-Legierung durch das sog. Verbleien der silberhaltigen Materialien oder in einer Ansammlung des Silbers in einem Kupferstein oder in einem Schwarzkupfer nach den Verfahren der trockenen Kupfergewinnung. Die Blei-Silber-Legierung bzw. Kupfer-Silber-Legierung wird auf trockenem, nassem oder elektrometallurgischem Wege in ihre beiden Bestandteile zerlegt. Bei Anwendung des nassen Weges führt man das Silber entweder mittels Quecksilbers in eine flüssige Silber-Quecksilber-Legierung oder mit Hilfe verschiedener Lösungsmittel in wässrige Lösungen über, aus denen man dann das Silber mit verschiedenen Fällungsmitteln als Metall oder in Form chemischer Verbindungen abscheidet. Die Elektrolyse dient im wesentlichen zur Scheidung von silberhaltigen Legierungen, wie Kupfer-Silber-, Blei-Silber-, Zink-Silber- und Gold-Silber-Legierungen. Vielfach gehen diese Methoden ineinander über, indem man auf trockenem Wege Zwischenprodukte herstellt, die dann auf nassem Wege oder elektrometallurgisch weiter verarbeitet werden.

Der trockene Weg kann für alle Arten Silbererze angewendet werden, wenn bleische Zuschläge oder kupferhaltige Erze vorhanden sind. Erze, welche sehr reich an Silber sind, wird man grundsätzlich auf trockenem Wege verarbeiten. Für Erze von geringem oder mittlerem Silbergehalt kann je nach ihren Gemengteilen, den Preisen der Brennstoffe und den lokalen Verhältnissen außer dem trockenen Wege auch der nasse Weg in Anwendung kommen. Sind die Silbererze frei von Blei und Kupfer, oder enthalten sie nur sehr geringe Mengen dieser Metalle, so hängt die Wahl des anzuwendenden Verfahrens von verschiedenen Faktoren ab. Man wird grundsätzlich dem nassen Wege den Vorzug geben, sofern Bleierze oder Kupfererze nicht in der Nähe vorhanden sind oder der Transport zu diesen zu kostspielig ist, und sofern sich das betreffende Erz für eines der nassen Verfahren eignet und nach diesem an Ort und Stelle mit Vorteil verarbeiten läßt. Diese wenigen Angaben zeigen, daß die Entscheidung darüber, welcher Weg einzuschlagen ist, nicht immer leicht ist und daß gegebenenfalls mehrere Wege gleich gut zu demselben Ziele führen.

1. Die Gewinnung des Silbers auf trockenem Wege durch Verbleien.

Dieser Weg beruht auf der Eigenschaft des metallischen Bleies, des Bleioxyds und des Bleisulfats, die Verbindungen des Silbers zu zerlegen und das ausgeschiedene Silber in einer Blei-Silber-Legierung, dem Werkblei, anzusammeln:



Das erhaltene Werkblei wird dann abgetrieben, d. i. einem oxydierenden Schmelzen unterworfen, bei dem das Silber mehr oder weniger rein als Metall zurückbleibt, während das Blei in Bleioxyd übergeführt wird.

Die Herstellung des Werkbleies.

Diese als Verbleien bezeichnete Arbeit kann je nach den Silbergehalten der Erze verschieden ausgeführt werden. Bei geringen Mengen Erz, die sehr reich an Silber sind, kann das Verbleien in Tiegeln zur Ausführung gelangen, wie dies zu Kongsberg geschah. Als Zuschläge gibt man außer dem Blei oder Bleioxyd noch Eisen und Borax. Der Prozeß ist natürlich sehr teuer. Billiger gestaltet sich das Verbleien reicher Erze durch das Eintränken in das Bleibad beim Abtreiben oder vereinzelt im Bleiraffinierofen.

Das Eintränken geschieht zu Anfang der Glättperiode, nachdem der Abstrich, die unreinen Oxyde, vom Bleibade entfernt und die erste Glätte gezogen ist. Man läßt einen Teil des Bleies sich zu Bleioxyd oxydieren, das dann zur Zerlegung der Silberverbindungen dient. Das Erz wird in Mengen von 30–50 kg auf das Metallbad geworfen, wobei die Temperatur des Bades durch scharfes Feuern gesteigert wird. Das auf dem Metallbade schwimmende Erz wird, falls es Arsen und Schwefel enthält, abgeröstet, und das in den Erzen enthaltene Silber wird durch das Bleioxyd aus seinen Verbindungen abgeschieden und vom Blei aufgenommen. Die auf der Oberfläche zurückbleibenden Teile des Erzes werden vom Bleioxyd verschlackt. Sobald die Schlacke hinreichend flüssig geworden ist, wird sie mit einem Streichholz abgezogen, und das Treiben nimmt seinen weiteren Verlauf. Das Eintränken von 30–40 kg Erz erfordert 30–45 Minuten. In Muldenhütten i. Sa. werden in dieser Weise silberreiche Erze verarbeitet; auch die Schwefelsilberniederschläge von der Thiosulfatlaugerei der Silbererze werden in solcher Weise zugute gemacht. Unter Umständen, namentlich bei Gegenwart von Sulfiden des Silbers neben solchen des Bleies, Kupfers u. a. in dem silberhaltigen Material, wird bei diesem Eintränken das Abtreiben zu sehr verzögert, so daß dann sich mehr das Eintränken schon beim Raffinieren des Bleies empfiehlt.

Das Verbleien von Erzen mit mittlerem und geringerem Silbergehalte geschieht durch Verschmelzen mit Bleierzen nach den verschiedenen Methoden der Bleigewinnung. Man erhält hierbei den Silbergehalt der Erze im Werkblei. Sind die Erze schwefel- und arsen- oder antimonhaltig, so werden sie bei nicht zu hohen Silbergehalten vor dem Verschmelzen abgeröstet; andernfalls werden die Erze beim Schmelzen der Bleierze direkt zugeschlagen. Im allgemeinen führt man dieses Verbleien in Schachtöfen und nur ausnahmsweise in Flammöfen durch. So werden auf den Blei-Silber-Hütten große Mengen silberhaltiger Erze verarbeitet, z. B. in Muldenhütten und Halsbrücke i. Sa. Silberarme Erze von erdiger oder kiesiger Beschaffenheit, die bei ihrer Verbleiung durch bleiische Zuschläge ein silberarmes Blei ergeben oder große Blei- und Silberverluste erfahren würden, unterwirft man vor der Verbleiung der sog. Roharbeit, einem Verschmelzen mit Schwefelkies und Flußmittel, wobei sich die Erden verschlacken und das Silber

in einem im wesentlichen aus Schwefeleisen bestehenden Rohstein ansammelt, der dann durch Verbleien entsilbert wird. Die silberhaltigen Rückstände von der Verarbeitung zinkhaltiger Erze auf Zink durch Destillieren werden verbleit, indem man sie direkt bei der Bleierzverschmelzung zuschlägt, oder indem man sie mit Kiesen auf Rohstein verschmilzt und diesen dann verbleit.

Ebenso wie man Erze verbleit, kann man auch Hüttenerzeugnisse, wie silberhaltigen Stein, silberhaltige Speise u. s. w., durch Verbleien entsilbern, indem man sie, wenn sie reich sind, in ein Bleibad eintränkt oder, wenn ihr Silbergehalt nicht sehr groß ist, mit Bleierzen oder bleiischen Zuschlägen im Schachtofen verschmilzt. Das silberhaltige Schwarzkupfer der Kupferhütten wurde früher durch Blei nach einem besonderen Verfahren entsilbert. Es bestand darin, das silberhaltige Schwarzkupfer mit Blei durch ein sog. Frischen zusammenzuschmelzen, wobei man die sog. Frischstöcke in Form von Scheiben erhält. Diese wurden unter Luftabschluß einem Seigerprozeß auf dem Seigerherde unterworfen. Durch Erhitzen der erstarrten Legierung bis zu einer bestimmten Temperatur legiert sich der größere Teil des Bleies mit Silber im flüssigen Zustande und trennt sich von dem Kupfer, das in Form der sog. Kienstöcke, einer aus etwa 3 Tl. Kupfer und 1 Tl. Blei bestehenden strengflüssigen Legierung, zurückbleibt. Diese Legierung wird einem weiteren Seigern bei Luftzutritt, dem „Darren“, unterworfen, wobei der größte Teil des zurückgebliebenen Silbers in Verbindung mit Blei, Bleioxyd und Kupferoxydul ausschmilzt. Zu diesen Arbeiten kommt noch das Garmachen der gedarrten Legierung sowie die Verarbeitung der Zwischenprodukte. Das Verfahren ist aber durch andere Prozesse verdrängt worden, da es von bedeutenden Silber-, Blei- und Kupferverlusten begleitet und sehr zeitraubend ist, sowie eine Menge Zwischenprodukte liefert, deren weitere Verarbeitung den Prozeß sehr in die Länge zieht.

Die Anreicherung des Silbers im Werkblei.

Bei dem Verbleien der Silbererze und dem Verschmelzen der silberhaltigen Bleierze erhält man ein silberhaltiges Werkblei, für das man die Trennung der beiden Metalle durch das sog. Abtreiben auszuführen hat, das in einem oxydierenden Verschmelzen der Legierung besteht, bei dem das Blei in Bleioxyd übergeführt wird, das vom Bade abgezogen wird, während das Silber als Metall zurückbleibt. Dieser Prozeß erfordert ein treibwürdiges Blei, das ist ein Blei, dessen gewinnbarer Silbergehalt die Kosten des Abtreibens lohnt. Diese Grundbedingung hängt besonders von den lokalen Verhältnissen, von den Arbeitslöhnen und Materialpreisen ab. Im allgemeinen hält man ein direktes Abtreiben eines Bleies mit weniger als 0,12 % Silber unter heutigen Verhältnissen nicht für wirtschaftlich. Es empfiehlt sich daher, zuerst eine Anreicherung des Silbers in einem Teile des Bleies vorzunehmen, indem man das Blei in ein silberarmes Blei als direktes Handelsprodukt und eine an Silber reiche Legierung, die dem Treiben unterworfen werden kann, zerlegt. Würde man nicht so verfahren, so würde man sämtliches Blei durch den Treibprozeß in Bleiglätte überführen müssen, die man dann wieder auf Blei verfrischen müßte. Da die beim Treiben entstehende Glätte nicht silberarm ist, sondern namentlich während der letzten Periode größere Mengen Silber enthält, so fällt beim reduzierenden Verschmelzen ein silberhaltiges Blei, das von neuem abgetrieben werden muß. Es müßte also sämtliches Blei mehrfach den Treib- und Frischprozeß durchmachen, wobei natürlich nicht unerhebliche Verluste an Blei und Silber eintreten würden. Es lohnt sich aus diesem Grunde auch, treibwürdiges Blei dem Anreicherungsprozeß zu unterwerfen, da man so mit geringeren Metallverlusten arbeiten wird.

Dem Zwecke, das Silber nur in einem Teile des Bleies anzureichern und dabei den größeren Teil des Bleies als silberarmes handelsfähiges Produkt zu erhalten, dienen 2 Prozesse, der PATTINSONsche Krystallisationsprozeß und der PARKES-Prozeß oder die sog. Zinkentsilberung.

Die Zinkentsilberung liefert das Handelsblei in viel kürzerer Zeit und viel reiner als der PATTINSON-Prozeß; sie bringt das Silber und Blei vollständiger aus, gestattet eine höhere Anreicherung des Silbers im Blei und ist mit geringeren Kosten ausführbar. Man wird daher grundsätzlich zur Anreicherung des Silbers den Zinkentsilberungsprozeß anwenden und den PATTINSON-Prozeß nur noch an solchen Orten ausführen, wo die örtlichen Verhältnisse eine Ausnahme bedingen. Ein solcher Fall ist das Vorhandensein von Wismut in den zu verarbeitenden Bleisorten. Das Wismut läßt sich nicht durch Seigern oder Raffinieren aus dem Blei entfernen, da es weder wie das Kupfer schwer schmelzbare Legierungen mit dem Blei bildet, noch wie Zinn, Arsen und Antimon durch Oxydation aus dem Blei zu entfernen ist, weil es schwerer oxydabel als das Blei ist. Das Wismut hat aber die Eigenschaft, beim PATTINSON-Prozeß sich verhältnismäßig rasch in dem silberreicheren Teil des Bleies anzusammeln, so daß das Werkblei mit der Abnahme des Silbergehalts bis zu einem gewissen Grad wismutfrei wird. Bei der Zinkentsilberung dagegen verbleibt das Wismut beim Armblei, geht also nicht mit dem Silber in das Reichblei, so daß wismuthaltige Bleisorten bei Anwendung des PARKES-Prozesses kein wismutfreies Blei für den Handel liefern. Wismuthaltige Werkbleie können daher nur mit Hilfe des PATTINSON-Prozesses in einen silberreichen treibwürdigen Teil, der zugleich auch das Wismut enthält, und in ein silberarmes Handelsblei, das nur geringe und daher unschädliche Mengen Wismut enthält, geschieden werden.

Der PATTINSON-Prozeß, von H. L. PATTINSON zu Newcastle-upon-Tyne im Jahre 1833 erfunden, besteht im wesentlichen darin, das Werkblei in eisernen Kesseln einzuschmelzen und dann bis zu einer gewissen Temperatur abzukühlen, worauf im Bleibade eine reichliche Bildung von Bleikrystallen stattfindet, die bedeutend silberärmer als die Mutterlauge (das flüssig gebliebene Blei) sind. Trennt man beide Teile, Krystalle und Mutterlauge, und verfährt man mit diesen wieder, wie vorher angegeben, indem man das eingeschmolzene silberhaltige Blei durch langsames Abkühlen in einen silberreichen flüssigen und einen silberarmen festen Teil scheidet, so erhält man wieder noch silberärmere Krystalle und eine noch silberreichere Mutterlauge. Den Prozeß kann man so weit fortsetzen, daß man einerseits Krystalle mit nur geringem, nicht gewinnbarem Silbergehalt und andererseits eine Mutterlauge erhält, die nahezu alles Silber enthält und treibwürdig geworden ist.

Der PATTINSON-Prozeß verlangt möglichst reine Bleie, da die Entsilberung umso rascher und vollständiger erfolgt, je reiner das vorgelaufene Blei ist. Verunreinigungen des Bleies, wie Kobalt, Nickel, Arsen und Antimon, erschweren die Bildung der Krystalle und veranlassen, daß die Mutterlauge an den Krystallen haften bleibt und die Trennung des silberarmen vom silberreichen Teile erschwert wird. Sollen daher unreine, größere Mengen Kupfer, Arsen, Antimon u. s. w. enthaltende Bleisorten pattinsoniert werden, so muß der größte Teil dieser Beimengungen vorher durch einen Raffinationsprozeß entfernt werden; größere Kupfermengen muß man überdies durch einen Seigerprozeß zur Abscheidung bringen (s. Blei, Bd. II, 633). Enthält das Blei nur eine unbedeutende Menge fremder Beimengungen, so genügt es, nach dem Einschmelzen des Bleies in dem PATTINSON-Kessel die auf der Oberfläche des Bades gebildete Oxydschicht abzuziehen. Da sich der Einschmelzprozeß vielfach wiederholt, erhält man schließlich ein sehr reines Armblei.

Die Trennung von Lauge und Krystallen kann man in der Weise ausführen, daß man die Krystalle aus der Mutterlauge heraushebt und diese dann ausschöpft — Aushebeverfahren — oder indem man die Mutterlauge von den Krystallen abzapft — Abzapfverfahren. Das Aushebeverfahren oder das gewöhnliche PATTINSON-Verfahren wird in der Regel nur mit Handarbeit betrieben, während beim Abzapfverfahren mechanische Rührvorrichtungen oder Wasserdampf angewendet werden.

Der Höchstgehalt an Silber in dem Reichblei, den man in der Praxis erreichen kann, liegt bei etwa 2–2,5 %; mit Vorteil arbeitet man jedoch in der Praxis nur auf einen Maximalgehalt von 1,5–2,0 % Silber. Mit der Entarmung der Krystalle an Silber geht man in der Praxis nicht unter 0,001 % Silber herunter. Die Grenze des Silbergehalts, bis zu welcher Werkblei noch mit Vorteil dem PATTINSON-Prozeß unterworfen werden kann, hängt von den örtlichen Verhältnissen ab; im allgemeinen nimmt man sie zu 0,009 % Silber an. Untersuchungen über das Schmelzdiagramm Blei und Silber, wie sie von K. FRIEDRICH ausgeführt worden sind, haben uns gezeigt, daß die dem PATTINSON-Prozeß zugrunde liegenden Tatsachen dem Schmelzdiagramm der Abb. 171 entsprechen. Das Diagramm besteht aus 2 Kurvenästen und einer eutektischen Linie, die bei 305° liegt. Der eutektische Punkt entspricht 2,5 % Silber. Ein Blick auf dieses Schmelzdiagramm lehrt uns in voller Übereinstimmung mit der praktischen Erfahrung, daß die äußerste Grenze, bis zu welcher eine Trennung von Blei und Silber auf diesem Wege möglich ist, bei etwa 2,5 % liegt. Das Temperaturintervall, innerhalb dessen sich der Prozeß abzuspielen hat, erstreckt sich zwischen 304–327°. Die Trennung gestaltet sich umso schwieriger, je mehr sich der Silbergehalt dem Werte 2,5 % nähert. Da die Krystalle sich von der Mutterlauge nicht vollkommen trennen lassen, weil bei ihrem Herausschaffen oder beim Abziehen der Mutterlauge immer etwas silberhaltige Mutterlauge an ihnen haften bleibt, so läßt sich die nach dem Diagramm mögliche Trennung in silberfreie Krystalle und in eine silberhaltige Mutterlauge von 2,5 % Silber nicht mit einem Male durchführen, sondern man muß den Prozeß durch ein wiederholtes Einschmelzen und Krystallisierenlassen zu dem gewünschten Grade der Entsilberung durchführen.

Zur Erzielung des angegebenen Maximalgehalts hat man in der Praxis nun zwei Wege vorgeschlagen, das sog. Drittelsystem, wobei das Bad in $\frac{1}{3}$ Lauge und $\frac{2}{3}$ Krystalle geschieden wird und die Entarmung des Silbergehalts auf etwa $\frac{1}{2}$ in den Krystallen und die Anreicherung des Silbergehalts in der Mutterlauge auf etwa 2 gebracht wird, und das sog. Achtelsystem, wobei das Bad in $\frac{1}{8}$ Lauge und $\frac{7}{8}$ Krystalle geschieden wird, und die Entarmung auf $\frac{5}{7}$ und die Anreicherung des Silbergehalts auf 3 erfolgt. Daraus folgt für das Drittelsystem, daß 100 kg Blei mit 1 % Silber durch einmalige Krystallisation 33,3 kg Lauge mit 2 % Silber und

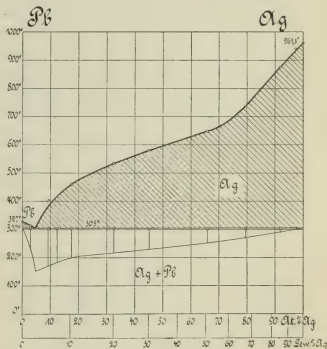


Abb. 171. Schmelzdiagramm, System Blei-Silber nach PETRENKO.

66,7 kg Krystalle mit $\frac{1}{2}\%$ Silber liefern, und man erhält für den Gang des Silbers bei dem Prozeß das Schema Abb. 172.

Die tatsächliche Anreicherung ist bei dem Drittsystem zu 1,76, nicht zu 2, die Entarmung zu 0,62, nicht zu $\frac{1}{2}$ im praktischen Betriebe gefunden worden; beim Achtsystem sind die entsprechenden Zahlen 3, beziehentlich 0,714. Dementsprechend erhält man in dem oben angegebenen Fall aus 100 kg Werkblei mit 1% Silber in der Praxis 66,7 kg Armblei mit 0,62% Silber und 33,3 kg Reichblei mit 1,76% Silber. Die Drittelmethode ist am gebräuchlichsten. Wie aus dem nachfolgenden Schema (Abb. 173) ersichtlich ist, ergeben die Krystallisationen nach dem Drittsystem, die in jedem Kessel mit geradzahlgigen Nummern, beziehentlich ungeraden Nummern ausgeführt werden, wieder die volle Füllung der Kessel mit ungeraden, beziehentlich mit geraden Nummern, so daß das Silber ziemlich rasch durch die Kesselanlage

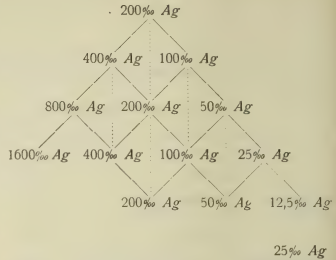


Abb. 172. Schema des Ganges der Entsilberung nach dem Drittsystem.

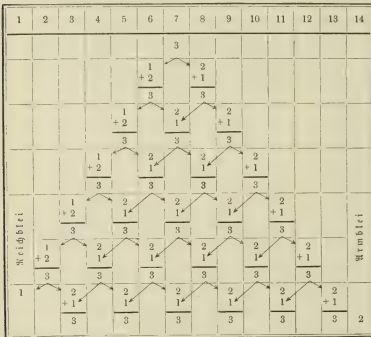


Abb. 173. Schema der Krystallisationen für den PATTINSON-Prozeß nach dem Drittsystem.

3 = 200 dz; 2 = 130 dz; 1 = 70 dz; + = Zusatz von Vorratsblei mit dem dem Kessel entsprechenden Silbergehalt.

blei mit 0,10% Silber her, das man der Zinkentsilberung unterwirft, während man in der zweiten Anlage auf ein handelsfähiges Armblei von 0,0015% Silber hinarbeitet. Man ist zu der Beibehaltung des PATTINSON-Prozesses durch den Wismutgehalt des zu verarbeitenden Bleies veranlaßt worden. In Muldenhütten ist festgestellt worden, daß das dort zu verarbeitende silberhaltige Blei bis zu einem gewissen Grade wismutfrei wird, wenn man es durch den PATTINSON-Prozeß bis auf etwa 0,1% Silber entsilbert, so daß man es dann dieses Armblei durch den wesentlich billigeren Zinkentsilberungsprozeß vollständig entsilbern kann. In Halsbrücke hat man den PATTIN-

nach dem einen Ende und das Blei nach dem andern Ende läuft. Beim Achtsystem tritt die Ergänzung der Kesselinhalte durch die Krystalle und die Laugen der beiden benachbarten Kessel zu vollen Füllungen nicht ein, so daß größere Bleivorräte zur Ergänzung der Kesselfüllungen vorhanden sein oder größere Mengen von Bleisorten mit verschiedenen Silberinhalten in die Vorräte genommen werden müssen als bei dem Drittsystem.

Der Handpattinson, der früher in Deutschland in großem Maßstabe angewendet wurde, ist jetzt nur in 2 Anlagen, in der Muldener und der Halsbrückener Hütte, in Anwendung. In der ersten Anlage stellt man ein Arm-

SON-Prozeß in seinem vollen Umfange beibehalten, um möglichst wismutfreies Blei zu erzeugen. Die Anlage in Halsbrücke besteht aus 1 Batterie von 15 Kesseln, die in Muldenhütten aus 2 Batterien von je 9 Kesseln. Die Silbergehalte der Anlagen, die nach dem Drittsystem arbeiten, sind:

	Muldener Hütte	Halsbrückener Hütte	Wismutgehalt		Muldener Hütte	Halsbrückener Hütte	Wismutgehalt
Reichblei	2,00	1,90	0,290	9. Kessel	0,10	0,080	0,132
1. Kessel	1,40	1,30	0,242	10. "	—	0,050	0,110
2. "	1,10	0,90	0,205	11. "	—	0,035	0,105
3. "	0,70	0,70	0,200	12. "	—	0,020	0,088
4. "	0,55	0,45	0,203	13. "	—	0,005	0,064
5. "	0,45	0,35	0,183	14. "	—	0,004	0,063
6. "	0,30	0,25	0,173	15. "	—	0,002	—
7. "	0,22	0,18	0,162	Armblei	—	0,0010	—
8. "	0,15	0,13	0,137				

Das Werkblei, wie es im Hüttenbetriebe fällt, wird geseigert und raffiniert und dann demjenigen Kessel zugeführt, der in obiger Tabelle den dem Silbergehalte des betreffenden Bleies entsprechenden Gehalt besitzt. Die gußeisernen Kessel

(Abb. 174) von 1,56 m Durchmesser und 0,85 m Tiefe mit 6–7 cm dickem Boden und 4,8–5,0 cm starken Wandungen sind mit ihrem Rande in einen Ring eingehängt; die Feuerungsgase der unter dem Kessel befindlichen Feuerung umspülen die Kessel spiralförmig, u. zw. trifft die Flamme der Feuerung zunächst den Kesselboden, steigt dann durch eine Öffnung im Kranze nach oben, umspült dann den oberen Kesselteil und fällt schließlich durch den Fuchs hinab in einen Rauchkanal, der die Abgase einem Schornstein zuführt. Jeder Kessel soll seine eigene Feuerung haben und faßt 11 t Werkblei. Das Verfahren bei der Ausföhrung des Prozesses ist nun folgendes: Ist das Blei eingesetzt oder durch Nachsetzen von einzelnen Bleibarren die Füllung eines Kessels ergänzt worden und sind die Massen vollständig eingeschmolzen, so

werden die beim Einschmelzen entstehenden oxydischen Schlicker mit einer Schöpfkelle von dem Metall abgehoben. Darauf läßt man das Bleibad abkühlen, indem man unter dem Kessel das Feuer fast ganz wegnimmt und nach etwa 1½ Stunden das Bleibad mit Wasser besprengt, bis die Krystallisation beginnt. Die dabei entstehenden Decken auf dem Bleibade und die Krusten an den Wandungen des Kessels werden abgestoßen und unter das Bad herabgedrückt. Diese Arbeit wird so lange fortgesetzt, bis $\frac{2}{3}$ des Kesselinhalts in Krystalle übergegangen sind. Diese werden mittels einer großen durchlöchernten Kelle von 2 Mann herausgeschöpft (Abb. 175), durch Schütteln der Kelle möglichst von anhaftender Mutterlauge befreit und in den Nebenkessel entleert, indem man die Kelle auf einem mit Neigung versehenen Fahrbock zu dem andern Kessel hinübergleiten läßt. Dieser Kessel wird gleichzeitig so stark angefeuert, daß die Krystalle sofort wieder einschmelzen. Sind $\frac{2}{3}$ der Kesselfüllung als Krystalle entfernt, so wird wieder angefeuert und die Lauge mit kleinen Kellen in den andern Nebenkessel gekellt. In

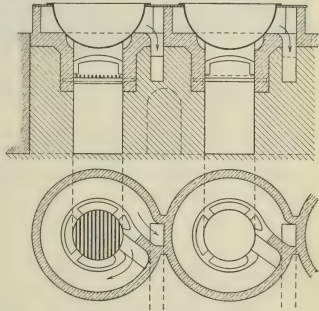


Abb. 174. Kesselanlage für den PATTINSON-Prozeß nach dem Drittsystem in Muldenhütten i. Sa.

jeder Schicht können an jeder Batterie von 9 Kesseln 4mal 2 Mann arbeiten, die 4mal 3 Krystallisationen ausführen. Das Reichblei und das Armblei werden an den Enden der Batterie in Formen ausgekellt und gelangen zu dem Betriebe, dem sie zur Weiterverarbeitung zuzuführen sind. Bei Anwendung des Achtsystems arbeitet



Abb. 175.

Das Ausschöpfen der Krystalle beim Hand-PATTINSON-Prozeß.

Krystalle stehen blieb, worauf man das flüssig gebliebene Reichblei von den entarmten Krystallen abstach. Zu den zurückbleibenden Krystallen wurde wieder flüssiges Blei zugelassen, das sie zum Schmelzen brachte, worauf der Prozeß wiederholt wurde.

Beim ROZAN-Verfahren (Abb. 176) ließ man Wasserdampf in das flüssige Blei eintreten, wodurch die Masse durchgerührt, die Abkühlung des Metalls veranlaßt und die Abscheidung der Krystalle begünstigt wurde. Gleichzeitig findet auch eine Reinigung des Bleies durch den Wasserdampf statt. Der ROZAN-Prozeß, der zuerst von ROZAN in St. Louis les Marseille bei Marseille eingeführt wurde und auch in Pörfra in Anwendung stand, ist wohl überall durch die billiger und vorteilhafter arbeitende Zinkentsilberung verdrängt worden. Das zu entsilbernde Blei wurde in 2 oberen, 9–10 t Blei fassenden Kesseln eingeschmolzen, abgeschäumt und in die 15–16 t fassenden Krystallisationskessel abgelassen. Dort wurde Wasserdampf von 3 Atm. Druck durch ein seitliches Rohr unter eine Gußeisenplatte geleitet, unter der er sich gleichmäßig im Metallbade verteilte. Gleichzeitig wurde ein schwacher Wasserstrahl auf die Bleioberfläche geleitet. Das Blei, welches an die Haube des Kessels beim Aufwallen spritzt, wurde durch die Feuergase der Feuerung der Einschmelzkessel, die die Haube umspülen, wieder abgeschmolzen. Sobald sich eine entsprechende Menge des Bleies in Krystallform gebildet hatte,

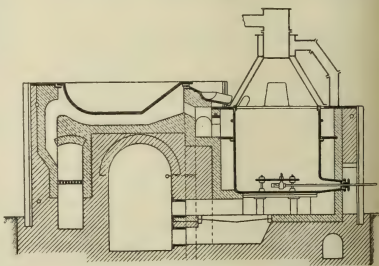


Abb. 176. ROZAN-Apparat zu Pörfra.

zapfte man das Reichblei ab. Während der Krystallisation im unteren Kessel ist wieder Blei im oberen Kessel von solchem Gehalte eingeschmolzen worden, wie ihn die entstandenen Krystalle besitzen; durch Zusatz desselben zu den Krystallen erhielt man eine volle Kesselfüllung, mit der in gleicher Weise wie vorher verfahren wurde.

Eine Verbesserung des PATTINSON-Verfahrens und der ROZANSchen Ausführungsart wird von L. L. AUSTIN beschrieben, wie sie von STEPHEN TREDINNICK zu Eureka in Nevada eingeführt worden ist (Min. a. Scientific Press, 19. Januar 1907, *Met.* 1907, 123; Abb. 177). Er verwendet eine Reihe von 12 Schmelzkesseln,

von denen jeder durch eine darunter angebrachte hydraulische Presse in die Höhe gehoben werden kann, so daß die Masse von einem Kessel in den andern zu laufen vermag. Die Kessel fassen je 50 t. Es wird mit dem Drittelsystem gearbeitet. Sind die mit geraden Zahlen bezeichneten Kessel gefüllt und die mit ungeraden Zahlen bezeichneten leer, so werden die ersteren in die Höhe gehoben, mit gespanntem Dampf behandelt und mit Wasser abgekühlt, die Mutterlauge in den Nachbarkessel abgezogen, die Krystalle eingeschmolzen und das erhaltene flüssige Blei in den andern Nachbarkessel abgezogen. Der Kessel ist von einem mit Ziegelwerk gefütterten Mantel umgeben, in welchem das Heizgas verbrennt, welches durch das Rohr auf der rechten Seite zugeführt wird. Das Rohr auf der andern Seite dient zur Zuführung von gespanntem Dampf. Über der Mündung dieses Rohres ist eine Platte angebracht, welche für die Verteilung des Dampfes sorgt. An der Mitte des Deckels befinden sich mit Scharnieren versehene Klappen; diese gestatten den Zutritt in das Innere des Kessels, um die während des Polens gebildeten Krusten zu entfernen. Das an der einen Seite befindliche Abstichloch ist mit einem Sieb versehen, durch das die Krystalle zurückgehalten werden, während die an der ent-

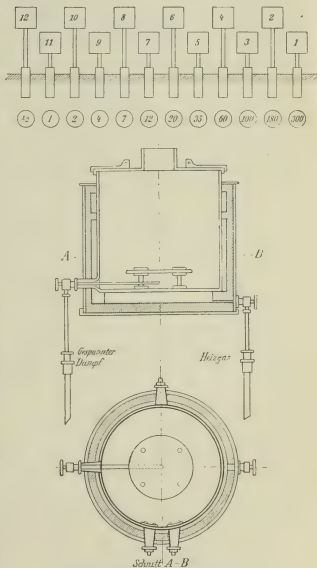


Abb. 177. Apparatur des TREDINNICKschen Verfahrens zur Entsilberung von Blei.

gegengesetzten Seite befindlichen 2 Abstichlöcher die erhaltenen Krystalle frei abfließen lassen. Das eine Drittel Mutterlauge aus dem Kessel Nr. 1 wird in Formen zur Weiterverarbeitung abgezogen. Die zwei Drittel Krystalle in dem Kessel Nr. 12 werden eingeschmolzen und gehen als Armblei in den Handel. Der Prozeß kam jedoch weniger für die Entsilberung des Werkbleies in Anwendung, sondern wurde für die Wiedergewinnung des Wismuts aus Blei, welches durch den PARKES-Prozeß entsilbert worden war, verwendet. Das wismuthaltige Blei mit 0,33 % Wismut wurde in der Anlage in ein Handelsblei von 0,05 % Wismut und ein Blei mit 1,0 % Wismut, das durch den BETTS-Prozeß weiter verarbeitet wurde, zugute gemacht. Bei

Anwendung des Drittelsystems enthält die Mutterlauge ungefähr 1,4mal soviel Wismut als das ursprüngliche Blei, was einer Anreicherung von ungefähr 40% entspricht, und die Krystalle ungefähr 0,8mal soviel Wismut als das ursprüngliche Blei, was einer Entarmung von ungefähr 20% entspricht. Der Prozeß arbeitete zufriedenstellend; er ist dann aber wieder aufgegeben worden, da man nicht mehr die genügende Menge wismuthaltigen Bleies zu kaufen bekam, um die Anlage in Betrieb zu halten.

Die Zinkentsilberung. Die Zinkentsilberung beruht auf der schon 1842 von KARSTEN beobachteten Tatsache, daß silberhaltiges Blei beim Einrühren von möglichst reinem Zink völlig entsilbert wird, indem sich beim ruhigen Stehenlassen des Bades das silberhaltige Zink als ein Schaum auf dem entsilberten Blei ausscheidet. Diese auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz ausgeführten Versuche wurden wieder eingestellt, weil man ein zinkhaltiges Armblei erhielt, und weil die Abscheidung des Silbers aus dem Zink auf Schwierigkeiten stieß. 1850 vervollkommnete PARKES in England das Verfahren, indem er Silber und Zink durch Destillation trennte. Die Raffination des zinkhaltigen Bleies gelang ihm aber nicht. 1855 führte ROSWAG diese in Spanien durch, indem er gepreßte Luft einleitete, während 1866 in Call das zinkhaltige Blei mit Hilfe von Chlorblei oder Staßfurter Kalisalz entzinkt wurde. CORDURIÉ zeigte dann schließlich, daß sich das Zink durch Einleiten von Wasserdampf und durch Überleiten von Luft über das geschmolzene zinkische Blei vollständig entfernen läßt. Die Ausführung des Verfahrens der Entsilberung mit Zink ist folgende: Man schmilzt das silberhaltige Blei ein, erhitzt das Metallbad bis zum Schmelzen des Zinks und darüber, legt auf das geschmolzene Blei eine gewisse Menge Zink, $1\frac{1}{2}$ –2% vom Gewichte des Bleies, und rührt das geschmolzene Zink gleichmäßig in das Metallbad ein. Erniedrigt man nun die Temperatur des Metallbades, so scheidet sich auf seiner Oberfläche eine schaumige Kruste aus, die ein leichter als das geschmolzene Blei erstarrendes Legierungsgemisch von Blei, Zink und Silber ist und den gesamten Silbergehalt des Werkbleies in sich aufgenommen hat. Diese Legierung kann man ohne Schwierigkeiten von dem nun silberfreien Metallbade abheben, um sie durch einen weiteren Prozeß in eine Blei-Silber-Legierung, die treibwürdig ist, überzuführen.

Der Prozeß ist in seinen Einzelheiten namentlich von RÖSSLER und EDELMANN studiert worden. Diese fanden, daß geschmolzenes Blei Zink und geschmolzenes Zink Blei zu lösen vermögen, u. zw. umso mehr, je höher die Temperatur des Metallbades ist. Nach ihnen vermag aufzunehmen:

Blei bei 400°	0,6–0,8% Zn	Zink bei 400°	1,7% Pb
" " 500°	0,9–1,3% "	" " 500°	2,3% "
" " 600°	1,5–2,3% "	" " 600°	3,5% "
" " 700°	3,0% u. m.	" " 700°	5,6% "

Neuere Untersuchungen von SPRING und ROMANOFF ergaben für ein Blei-Zink-Bad:

Temperatur	Obere Schicht		Untere Schicht	
334°	98,8% Pb	1,2% Zn	—	—
419°	—	—	98,5% Zn	1,5% Pb
450°	92% "	8% "	—	—
475°	91% "	9% "	98% "	2% "
514°	89% "	11% "	97% "	3% "
584°	86% "	14% "	95% "	5% "
650°	83% "	17% "	93% "	7% "
740°	79% "	21% "	90% "	10% "
800°	75% "	25% "	86% "	14% "
900°	59% "	41% "	74,5% "	25,5% "

Hiernach bleiben beim Erkalten eines Zink und Silber enthaltenden Bleies immer 0,6% Zn gelöst und scheiden sich beim Erkalten nicht aus, während der Rest des Zinks mit dem Silber als Schaum an der Oberfläche ausgeschieden wird.

Weiter stellten RÖSSLER und EDELMANN fest, daß es vorteilhafter ist, nicht die Gesamtmenge des zur Einsilberung erforderlichen Zinks auf einmal zuzuschlagen, sondern portionsweise, da man in diesem Falle Schäume mit höheren Silberkonzentrationen erhält und weniger Silber im Armblei zurückbleibt. Ein Zusatz von 10% Zink zu 100 kg Blei mit 0,15% Silber, bei etwas über 400° auf einmal zugegeben, lieferte 9,0–9,4% Schaum mit 143 g Silber, während 7 g Silber im Bade blieben; die Konzentration des Zinks zum Silber im Schaum betrug ungefähr 60:1. Rührte man die gleiche Menge Zink in 3 einzelnen Portionen ein, so erhielt man folgende Ergebnisse:

Zinkzusatz 5% bei 600°; Ergebnis 3%	Schaum mit 120 g Silber, Konzentration 25:1
" 3% " 500°; " 3,6%	" " 22 " " 140:1
" 2% " 450°; " 2,3%	" " 5 " " 460:1

und im Bade bleibt nur 1 g Silber.

Der Prozeß verlangt schließlich zu seiner Ausführung sowohl reines Zink als auch reines Blei, wenn er ökonomisch vorgenommen werden soll. Die Genannten

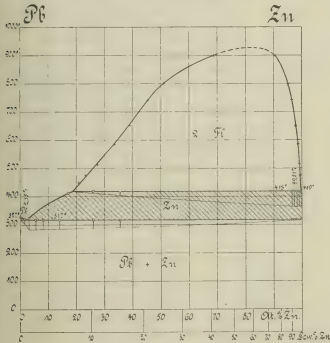


Abb. 178. Schmelzdiagramm. System Blei-Zink nach ARNEMANN sowie SPRING und ROMANOFF von BORNEMANN.

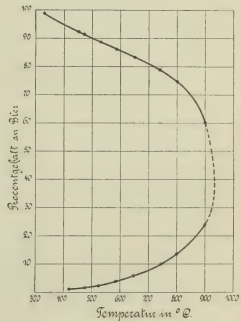


Abb. 179. Löslichkeitskurve Blei-Zink von SPRING und ROMANOFF.

erhielten bei Blei mit 4,8% Verunreinigungen unter einem Zinkaufwand von 2,87% nur 43% Handelsblei, bei einem raffinierten Blei dagegen unter einem Zinkaufwand von 1,75% 72% Handelsblei, und es blieb weniger Silber im Armblei zurück. Das Schmelzdiagramm Blei-Zink (Abb. 178) ist nach ARNEMANN sowie SPRING und ROMANOFF von BORNEMANN aufgestellt worden. Die Löslichkeitskurve für Blei in Zink und Zink in Blei (Abb. 179) stammt von SPRING und ROMANOFF. Nach dem Schmelzdiagramm, System Zink-Silber von W. GUERTLER (Abb. 180 s. S. 456) bilden sich die folgenden Verbindungen:

Ag_2Zn_3 mit 40% Silber und 60% Zink	$AgZn$ mit 62,4% Silber und 37,6% Zink
Ag_2Zn_3 " 52,6% " " 47,4% "	Ag_3Zn_2 " 71,5% " " 28,5% "

Die Ermittlung der für die Entsilberung notwendigen Zinkmengen ist nicht gut durch Formeln ausdrückbar, wenn auch entsprechende Versuche gemacht worden sind. In der Praxis hat es sich am vorteilhaftesten erwiesen, Erfahrungswerte für die Durchführung der Versuche für die Entsilberung eines gegebenen Werkbleies als Grundlage zu verwenden und diese auf Grund der Ergebnisse der Versuche entsprechend abzuändern. Solche Erfahrungswerte sind die folgenden, ILLING gibt an:

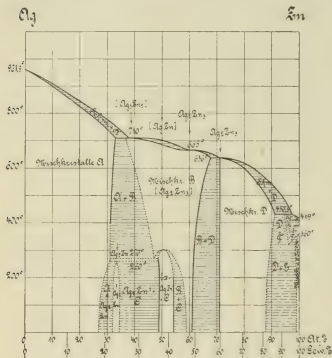


Abb. 180. Schmelzdiagramm, System Silber-Zink nach W. GUERTLER.

Für ein Werkblei von	Von der Menge des Werkbleies
0,025 % Ag	1 1/4 % Zink
0,050 % "	1 1/3 % "
0,100 % "	1 1/2 % "
0,150 % "	1 2/3 % "
0,300 % "	2 % "
0,400 % "	2 % "

In Freiberg fand man nach JUNGE folgende Zahlen:

Für ein Werkblei von	Von der Menge des Werkbleies
0,0963 % Ag	1,34 % Zink
0,3852 % "	1,84 % "
0,508 % "	1,96 % "
0,840 % "	2,45 % "

Man gibt diese Zinkmengen in einer Anzahl einzelner Zinkzusätze, in der Regel 3, vereinzelt in 4–5 Zusätzen und schlägt den Zinkschaum

der Zusätze, die noch nicht einen für ihre Weiterverarbeitung genügend hohen Silbergehalt des Schaumes ergeben haben, als Zinkzusatz bei der nächsten Post Werkblei zu. Enthält das Werkblei noch Gold, so sucht man dieses in einem ersten, der Menge nach geringen Schaume anzusammeln. Unter solchen Verhältnissen gibt man als ersten Zinkzusatz von der Menge des Werkbleies bei:

0,0003 Gold	0,375 % Zink
0,0009 % "	0,450 % "
0,0015 % "	0,525 % "
0,0021 % "	0,600 % "
0,0027 % "	0,675 % "

zu dem verbleibenden Blei als zweiten Zinkzusatz bei

0,45–0,75 % Silber	0,750 % Zink
1,20 % "	0,800 % "

und zu dem nun verbleibenden Blei als dritten Zinkzusatz bei:

0,03–0,150 % Silber	0,6–0,9 % Zink.
---------------------	-----------------

Von den Körpern, die im Werkblei enthalten sind, geht das Kupfer vollständig in das Zink über, u. zw. in den ersten sich bildenden Schaum noch vor dem Silber; ein Kupfergehalt des zu entsilbernden Bleies erhöht den Verbrauch an Zink; die Zink-entsilberung liefert aber ein sehr kupferarmes Blei. Das Gold geht vollständig in das Zink über und sammelt sich mit dem Kupfer in dem zuerst zugesetzten Zink an. Es ist daher möglich, beim Zusatz einer verhältnismäßig geringen Menge Zink zum Werkblei als ersten Zusatz den Goldgehalt des Bleies mit einer verhältnismäßig geringen Menge Silber in dem ersten Schaum anzusammeln, den man für eine Weiterverarbeitung auf güldisches Silber von dem übrigen goldfreien Schaum

getrennt hält. Nickel und Kobalt gehen ebenfalls in das Zink über. Antimon bleibt beim Blei; wenn es in größeren Mengen vorhanden ist, hält es Silber im Blei zurück. Arsen und Zinn bleiben ebenfalls beim Blei zurück; Arsen verzögert jedoch die Entsilberung und verhindert die gute Trennung des silberhaltigen Legierungsgemisches vom Blei. Wismut bleibt im Blei. Es veranlassen also Kupfer, Nickel und Kobalt, die in das Zink gehen, einen höheren Verbrauch an Zink, während Zinn, Arsen und Antimon die Entsilberung selbst und, da sie beim Blei bleiben, die Reinigung des Bleies nach erfolgter Entsilberung verteuern und erschweren. Es ist daher erforderlich, Bleisorten, welche größere Mengen dieser verunreinigenden Elemente enthalten, vor der Zinkentsilberung zu reinigen. Die Entfernung des Wismuts ist aber weder durch eine Raffination noch bei der Zinkentsilberung selbst möglich.

Die gesamte Zinkentsilberungsanlage (Abb. 181) umfaßt: 1. den Raffinierofen für das Werkblei, sofern dem Prozeß nicht ein schon raffiniertes Werkblei zugeführt wird, 2. die eigentliche Entsilberungsanlage, bestehend aus den Entsilberungskesseln und den Seigerkesseln für den gewonnenen Zinkschaum, 3. die Apparatur für das Entzinken des erhaltenen Armbleies, bestehend aus einem Raffinierofen oder dem Entzinkungskessel, 4. den Raum, in welchem die Formen für das Handelsblei aufgestellt sind und das Verwiegen stattfindet, 5. die Destillations-

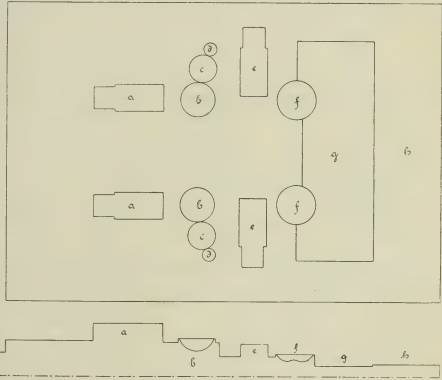


Abb. 181. Die Einrichtung einer Zinkentsilberungsanlage.

a Raffinierofen für das Werkblei; *b* Entsilberungskessel; *c* Seigerkessel; *d* Kessel für ausgeseigertes Blei; *e* Raffinierofen für das Armblei; *f* Kessel für entsilbertes Blei; *g* Raum für die Formen; *h* Raum für das Verwiegen des Handelsbleies.

anlage für den geseigerten Zinkschaum. Im Interesse der Ersparnis an Transportkosten verbindet man die 4 ersten Teile der Anlage derartig miteinander, daß sie als ein System zusammengehöriger Apparate ausgeführt werden, durch welches das Blei im flüssigen Zustande hindurchlaufen kann, ohne daß, abgesehen von dem ersten Eintragen des Bleies in den Raffinierofen, eine Hebung oder irgend ein durch Menschenkraft zu bewirkender Transport stattzufinden braucht. Man ordnet zu diesem Zweck die Apparate terrassenförmig an. Zum Transport von Etage zu Etage verwendet man den STEITZschen Heber. Dieser besteht aus einem gebogenen Gasrohr von ungefähr 5–6 cm Weite, welches bis auf den Boden des Kessels, aus dem das Blei abzuhebern ist, reicht und durch einen Krümmer mit einem anschließenden Rohr, das an seinem anderen Ende mit einem Hahn versehen ist, in den zu füllenden Kessel hinabragt. Der Heber wird mit Blei angefüllt, und das Blei fließt nach dem Öffnen des Hahns in den tiefer stehenden Kessel ab. Hat man jedoch Blei von einem Kessel

in einen andern, der auf gleicher Höhe steht, oder in Formen überzuführen, was bei älteren Anlagen vorkommt, so verwendet man hierzu die RÖSINGSche Bleipumpe (Abb. 182). Diese besteht aus einem gußeisernen Zylinder, der an beiden Enden geschlossen ist. An seinem Bodenende befindet sich eine Öffnung mit einem Kugelventil. Der Zylinder kann durch ein Rohr mit Hilfe eines Dreiwegehahns sowohl mit einer Dampfleitung als auch mit der Außenluft verbunden werden. Außerdem gehört zur Apparatur noch ein bis etwas über den Boden des Zylinders reichendes, oben gekrümmtes Rohr. Soll nun ein Kessel entleert werden, so wird das Innere des Zylinders durch den Dreiwegehahn mit der Luft in Verbindung gesetzt und der Zylinder in das Bleibad eingeführt. Das Blei tritt in den Zylinder ein. Nun verbindet man ihn mit der Dampfleitung. Der Druck des eintretenden Dampfes schließt das Kugelventil und drückt das Blei durch das aufsteigende Rohr und den

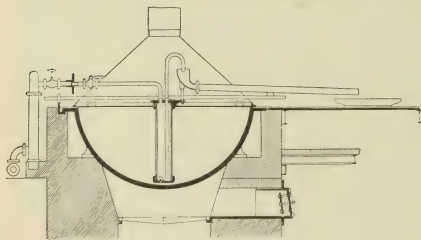


Abb. 182. Entsilberungskessel mit RÖSINGS Bleipumpe.

Krümmter nach außen in ein Gerinne, das das Blei dem andern Kessel zuführt. Sobald das Blei im Zylinder bis unter die untere Öffnung des Steigerohrs gesunken ist, entweicht der Dampf durch dieses, und sein Druck im Zylinder sinkt so weit, daß der Druck des Bleibads im Kessel größer wird, das Kugelventil sich öffnet und so viel Blei in den Zylinder eintritt, daß das untere Ende des Steigerohrs wieder geschlossen wird. Nun bekommt der Dampfdruck wieder das Übergewicht und drückt das Blei heraus u. s. w. Das Spiel wiederholt sich gegen 30 mal in der Minute, bis der größte Teil des Bleies aus dem Kessel entfernt ist. Die Raffination des Bleies wird in der unter Blei beschriebenen Weise (Bd. II, 633) in einem Raffinierofen in der obersten Etage der Anlage ausgeführt. In der nächsten Etage findet die Entsilberung statt. Die Zerlegung des silberhaltigen Bleies in ein silberarmes Blei und eine silberhaltige Blei-Zink-Legierung wird in Kesseln aus Gußeisen oder Gußstahl ausgeführt. Kessel aus Gußstahl wendet man im allgemeinen nur dann an, wenn man das Raffinieren des entsilberten Bleies in ihnen im Anschluß an die Entsilberung ausführt. Man zieht im allgemeinen Kessel mit größeren Einsätzen solchen mit kleineren vor, da man bei Anwendung solcher an Brennstoff und namentlich an Löhnen spart.

Die Größe der Kessel schwankt zwischen 12,5 und 60 t Fassungsvermögen für das Werkblei. Die größeren Kessel werden vielfach elliptisch ausgeführt. Ein Kessel von 30 t Fassungsvermögen ist 1 m tief und hat einen lichten Durchmesser von 2,70 m, ein elliptischer Kessel von 55 t Fassungskraft ist 1 m tief, 3,70 m im Lichten lang und 2,10 m im Lichten weit. Die Wandstärken betragen etwa 5–6 cm am Boden und 4–5 cm im oberen Teil. Vielfach macht man auch Boden und Seitenwandung gleich stark.

Der Betrieb bei der Zinkentsilberung spielt sich in der Regel in folgender Weise ab: Man führt das raffinierte Blei vom Raffinierofen dem Zinkentsilberungskessel zu, steigert die Temperatur des Bleibads bis über die Schmelztemperatur des Zinks und zieht die an der Oberfläche des Bades entstehenden Oxyde ab. Dann setzt man die als ersten Zusatz ausprobierte Menge Zink, etwa $\frac{2}{3}$ des erforderlichen Gesamtquantums des Zinks, zu und schmilzt es ein. Hierauf wird es

mit einer durchlöcherten Kelle untergetaucht und in das Bleibad eingeführt. Als dann läßt man das Metallbad $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden lang bei abnehmender Temperatur ruhig stehen. Es scheidet sich nun an der Oberfläche des Bades eine schaumige Schicht, der Zinkschaum, der das Silber aufgenommen hat, aus. Dieser Schaum wird mit Hilfe einer durchlöcherten Kelle abgehoben und in den Seigerkessel gegeben. Die erste Periode der Entsilberung ist beendet. Nun wird die Temperatur des Bades wieder wie vorher bis über den Schmelzpunkt des Zinks gesteigert, eine zweite Portion Zink, etwa $\frac{1}{4}$ des Ganzen, zugesetzt, und die einzelnen Operationen werden in der gleichen Reihenfolge wie vorher wiederholt. Schließlich gibt man nach Abheben des zweiten Schaumes und erneutem Anheizen des Bleibads den Rest des zuzusetzenden Zinks zu und erhält durch diesen einen dritten Zinkschaum, den man aber nicht weiter verarbeitet, sondern als Zinkzusatz mit dem ersten oder zweiten Zinkzusatz bei der nächsten Kesselcharge in das Bleibad gibt.

Hält man gold-kupferhaltige und silberhaltige Schäume für sich gesondert, so gibt man sie auch in getrennte Seigerkessel. In diesen sucht man soviel als möglich von dem dem Zinkschaum anhaftenden Blei durch Seigern bei niedriger, den Schmelzpunkt des Bleies nur wenig überschreitender Temperatur zu entfernen. Der geseigerte Schaum, nun Reichschaum genannt, wird vom ausgeseigerten Blei abgehoben und auf den Eisenplatten des

Bodens in kleine für die Destillation geeignete Stücke zerteilt, die zur Zinkschaumdestillation gehen. Das Seigerblei wird der nächsten Charge Blei bei der Entsilberung wieder zugesetzt.

Das Einrühren der Zinkplatten in das Bleibad mit Hilfe von durchlochten Kellen ist meist durch das Einrühren mit Hilfe von Rührapparaten verdrängt worden. In der Praxis haben sich der Apparat von Friedrichshütte, von HASSE konstruiert, und der Rührapparat von HOWARD eingebürgert. Der Apparat von HASSE besteht aus einem senkrechten, in den Entsilberungskessel eingehängten Rohr, in welchem sich eine Schnecke dreht, die das auf dem Blei schwimmende Zink ansaugt und durch das Rohr hindurch auf den Boden des Kessels drückt. Das Zink wird vor der Einführung in das Rohr eingeschmolzen und dann in einem dünnen Strahle in den Apparat eingeführt. Die Drehung der Schnecke erfolgt durch einen direkt mit dem Apparat gekuppelten Elektromotor von 0,4 PS. Die Zeit des Einrührens, welche beim Handbetrieb gegen $1\frac{1}{2}$ Stunden beträgt, ist durch das Rühren in dieser Weise auf 12–15 Minuten herabgesetzt worden. Durch das maschinelle Einrühren wird auch die Möglichkeit der Oxydation des Zinks bis auf ein sehr geringes Maß herabgesetzt. Der Rührapparat von HOWARD (Abb. 183) ist demjenigen von HASSE

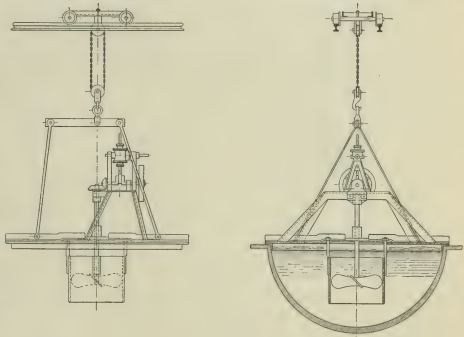


Abb. 183. Rührapparat von HOWARD.

sehr ähnlich. Er ist an einer Laufkatze mittels eines Differentialflaschenzugs befestigt und besteht aus einem Deckel und der eigentlichen Rührvorrichtung. Der schmiedeeiserne Deckel hat an der unteren Seite einen durch ein kreisförmig gebogenes Winkeleisen gebildeten Ansatz, der in das Bleibad eintaucht, so daß das Bad beim Einrühren des Zinks in das Metallbad gegen die Luft abgeschlossen ist. Der Apparat ist bei elliptischen Kesseln mit 2 Zylindern und je 1 Schraube, bei kleineren Kesseln mit 1 Zylinder mit 1 Schraube ausgestattet. Der Antrieb erfolgt

durch eine auf den Deckel aufmontierte Dampfmaschine, die in dem einen Fall 3 PS, in dem andern 5 benötigt. Die Zahl der Umdrehungen der Schraube in der Minute beträgt 110. Das Einrühren dauert 7–10, beziehentlich 15–20 Minuten.

In den Vereinigten Staaten hat die HOWARDSche Presse (Abb. 184) auf vielen Werken den Seigerkessel verdrängt. Es handelt sich bei diesem Apparat darum, das mechanisch dem Zinkschaum beim Abschöpfen anhaftende Blei, das bei Anwendung des Seigerkessels ausgeschmolzen wird, durch Pressen des Schaums nach Möglichkeit zu entfernen. Die Presse besteht aus einem gußeisernen Zylinder von etwa 0,55–0,65 m Durchmesser, mit einem durchlöchernten, in Scharnieren beweglichen Boden und der durch eine Schnecke und ein Zahnrad bewegten Schraubenpresse. Der Apparat ist mit Hilfe

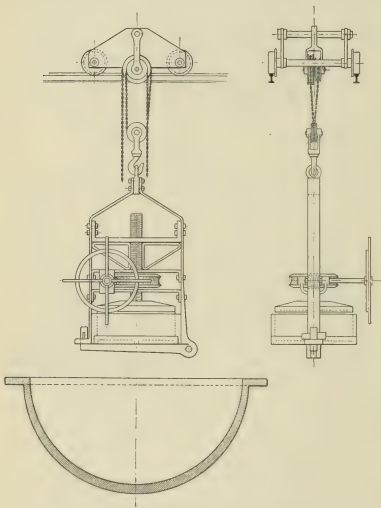


Abb. 184. Zinkschaumpresse von HOWARD.

einer Laufkatze befestigt. Zum Pressen des Zinkschaums läßt man den Zylinder in das Bleibad herab und läßt ihn so lange in diesem, bis er dessen Temperatur angenommen hat. Alsdann wird er etwas angehoben und der Zinkschaum in ihn eingeführt. Sobald der Zylinder gefüllt ist, wird er gehoben, der Zinkschaum mit einer eisernen Stange umgerührt, um einen Teil des Bleies zu entfernen, und dann die Presse in Tätigkeit gesetzt. Das ausgepreßte Blei fließt in den Kessel zurück. Schließlich wird die Presse auf die Seite gezogen und entleert, indem man den Boden des Zylinders niederläßt, so daß der Zinkschaum herausfällt; dieser wird in für die Destillation geeignete Stücke zerbrochen. Das Auspressen des Bleies muß sehr schnell ausgeführt werden, um eine Abkühlung des Schaums zu vermeiden. Durch die Anwendung des HOWARDSchen Rührers und der HOWARDSchen Presse ist der Zinkverbrauch in den Vereinigten Staaten für Werkblei mit 0,96 % Silber auf 0,65 % von dem Gewicht des Werkbleies herabgesetzt worden, während der Silbergehalt des ausgebrachten Zinkschaums auf das Doppelte gestiegen ist.

Das Armblei, das noch zinkhaltig ist, wird entweder in einem Raffinierofen raffiniert oder in einem Gußstahlkessel mit Wasserdampf entzinkt. Der Raffinierofen, den man verwendet, entspricht im allgemeinen dem Raffinierofen, den man bei der Refination des Bleies (s. Bd. II, 633) verwendet. Man arbeitet jedoch in dem vorliegenden Fall meist ohne Gebläsewind; man überläßt das Bleibad bei offenen Arbeitstüren nur der oxydierenden Einwirkung der einströmenden Luft so lange, bis reine Glätte fällt. Zum Raffinieren des zinkhaltigen Bleies mit Wasserdampf bringt man es in einen Entzinkungskessel aus Gußstahl und behandelt es mit Wasserdampf von 1–1,5 *Atm.*, den man durch ein gebogenes schmiedeeisernes Rohr bis auf den Boden des Kessels einleitet oder den man in dem Bleibad selbst durch Wasser erzeugt, indem man dieses durch das angegebene Rohr in das Bleibad einführt. Der Kessel wird während des Dampfens mit einer Haube versehen, aus welcher die entstehenden Gase und Dämpfe durch eine Rohrleitung ins Freie abgeführt werden. Man setzt das Dampfen so lange fort, bis eine in einer Kelle entnommene Probe beim Ausgießen keine Lappen mehr an der Schnauze ansetzt, was auf völlige Entfernung des Zinks hinweist. Vorhandenes Antimon wird auf diese Weise nicht entfernt. Man muß zu diesem Zweck dem Bleibad Luft zuführen, während man gleichzeitig Wasserdampf oder Wasser einführt. Man setzt die Refination in dieser Weise so lange fort, bis eine entnommene Probe keine krystallinische Oberfläche mehr zeigt. Nun wird das Blei in Formen von 50 *kg* Inhalt abgestochen, um als Handelsblei verkauft zu werden.

Die Oxyde von der Entzinkung werden entweder dem Schachtofen als bleihaltiger Zuschlag zugeführt, oder sie werden, wie es z. B. in Lautenthal im Harz geschieht, durch einen Schlammprozeß zunächst von dem mechanisch beigemengten Blei befreit und dann auf ein Zinkoxyd und Bleioxyd enthaltendes Produkt, das als sog. Bleigelb in den Handel geht, verwaschen.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitete anfangs die Weiterverarbeitung der Zink-Blei-Silber-Legierung, des Reichschaums. Anfangs verschmolz man ihn nach dem FLACHSchen Verfahren mit basischen eisenreichen Schlacken, Eisenfrischschlacken, im Schachtofen, wobei sich silberreiches Blei ausscheidet und das Zink zum Teil verflüchtigt, zum Teil verschlackt wird. Dieses Verfahren gibt bei vorsichtigem Schmelzen ein zufriedenstellendes Silberausbringen; aber das Zink geht verloren, und die fallenden zinkreichen Schlacken müssen wegen ihres Silbergehalts wieder verschmolzen werden. Bei dem Verfahren der Verarbeitung des Zinkschaums nach CORDURIÉ mit Wasserdampf erhält man Reichblei und silberhaltige Zinkoxyde, die man beim Treiben eintränkt. Dabei geht das Silber in das Blei, und das Zink verflüchtigt sich teilweise, teils bildet es Abstriche, deren Verschmelzung infolge ihres Zinkgehalts Schwierigkeiten bereitet, wobei das Zink verloren geht. Eine Abänderung dieses Verfahrens, die in Lautenthal am Harz durch SCHNABEL eingeführt wurde, arbeitete in der Weise, daß das Zink aus dem Gemenge von silberhaltigem Bleioxyd und Zinkoxyd mittels kohlensauen Ammoniaks herausgelöst und die erhaltene Zinklösung auf Zinkweiß verarbeitet wurde. Hierbei erhält man das Zink in einer nur wenig wertvollen Form wieder. Die elektrolytische Verarbeitung des Zinkschaums ist verschiedentlich, aber ohne praktischen Erfolg versucht worden. Heute verarbeitet man allgemein den Zinkschaum durch Destillation, wobei man das Zink als Metall wieder erhält. Bei der Destillation geht das Zink aus den Destillationsgefäßen in Dampfform in Vorlagen über, aus denen es als flüssiges Metall abgestochen werden kann; das Blei bleibt mit dem Silber in dem Destillationsgefäß zurück.

Die Destillation des Reichschaums wird am meisten in den von BALBACH in Newark zuerst eingeführten birnenförmigen Graphitretorten, die sich in kleinen Kippöfen befinden, vorgenommen, deren Dimensionen von FABER DU FAUR vergrößert worden sind.

Die Einrichtung des Ofens ist aus der Abb. 185 ersichtlich. Die Seiten des Ofens besitzen einen Mantel aus Gußeisen, in dem sich ein Futter aus feuerfesten Steinen befindet. Die Decke wird durch ein Gewölbe gebildet, das eine Öffnung *b* zum Aufgeben des Kokes besitzt. Die Retorte *A* hat birnenförmige Gestalt und ruht auf einem Pfeiler *e* aus feuerfesten Steinen, der getragen wird durch eine Lage feuerfester Steine, die ihrerseits auf einen Bogen oder eine Eisenplatte gelagert ist. Die Retorte ist in Lautenthal im Harz bei einem Fassungsraum von 500 kg 1,000 m hoch, im Halse 0,26 m, im Bauche 0,60 m und am Boden 0,28 m weit; im Halse beträgt die Dicke der Wandung 0,03 m, und sie vergrößert sich nach dem Boden zu bis auf 0,05 m. Die Retorte besteht aus Graphit mit einer Beimengung von so viel Ton, daß sie haltbar ist. Der

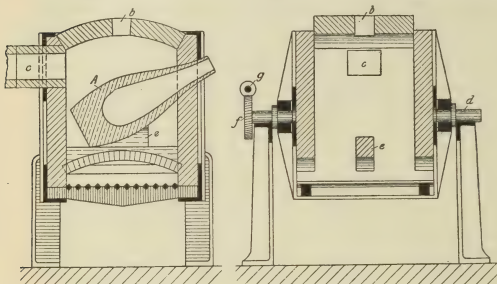


Abb. 185. Zinkschaumdestillationsofen nach FABER DU FAUR.

Ofen läßt sich mittels Kurbelradschnecke *f* und Getriebe *g* um seine Achse *d* mit der Retorte drehen, so daß der Inhalt in noch flüssigem Zustande ausgegossen werden kann, ohne daß eine Öffnung des Ofens stattfinden muß. Als Vorlage dient eine gebrauchte Retorte, die sich auf einem Wagengestell befindet, um während des Umkippens des Ofens weggeschoben zu werden. Auch die Vorlage ist kippbar, um das gewonnene Zink ausgießen zu können.

Die Retorte wird mit dem Reichschaum, dem 1–3% Holzkohle beigemischt werden, gefüllt, und dann rasch auf Weißglut gebracht. Die Vorlage wird an die Retorte angesetzt und die Verbindung mit Ton gut abgedichtet. Tritt aus dem in der Vorlage befindlichen Probierloche die Zinkflamme heraus, so wird auch dieses geschlossen. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis keine Zinkdämpfe mehr entstehen, was sich an dem Probierloche durch Öffnen feststellen läßt. Die Vorlage wird dann abgenommen, und die Retorte wird durch Kippen des Ofens entleert; das Blei läßt man in einen vor den Ofen gefahrenen Schlackentopf fließen. Die in der Retorte verbliebenen Rückstände werden ausgekratzt, und dann wird der Ofen in seine ursprüngliche Lage zurückgebracht. Nun wird etwas Holzkohlenpulver in die Retorte eingetragen, um die zurückgebliebenen Bleiteilchen vor der Oxydation zu schützen. Hierauf beginnt das Beschicken der Retorte von neuem.

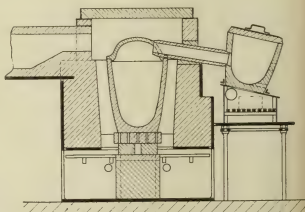


Abb. 186. Zinkschaumdestillationsofen der Muldenhütte, Freiberg i. S.

In Freiberg verwendet man feststehende Windöfen (Abb. 186), in denen sich je ein Graphittiegel von 40 cm oberem, 30 cm unterem Durchmesser, 55 cm Höhe und 5 cm Wandstärke befindet. Der Ofen ist 0,9 m tief und 0,75 m weit und wird mit Koks beheizt. Der Reichschaum wird in Mengen von ungefähr 285 kg,

mit 3 *kg* Reduktionskohle in Form von Holzkohlenkläre gemengt, in den Graphittiegel eingetragen. Dieser wird mit einer Haube aus Graphit bedeckt, in der sich eine Öffnung für das Abzugsrohr befindet. Vorgelegt wird ein alter Graphittiegel, von dem der obere Teil abgeschlagen wird. Er hat 3 Öffnungen, eine, in der das Verbindungsrohr einluttet ist, eine als Stichöffnung für das Zink auf der entgegengesetzten Seite und eine Öffnung über dieser, um mit einem Draht durch die Vorlage hindurch das Verbindungsrohr reinigen zu können. Auf dem Windofen sitzt ein beweglicher Kranz aus Winkeleisen und Eisenblech mit Schamottefütterung, auf dem ein Deckel aus Tonplatten ruht. Dieser Kranz, der mittels eines kleinen Laufkrans bewegt werden kann, wird nun aufgesetzt und ebenso wie der Schacht mit Koks ausgefüllt. Darauf wird der Deckel aufgelegt. Ist die Destillation im Gange, was man an dem Auftreten von Zinkdämpfen an der Stichöffnung der Vorlage bemerkt, so wird auch diese Öffnung geschlossen. Dann erhitzt man die Vorlage durch ein Feuer auf dem darunter befindlichen Roste. Ab und zu sticht man die eine Öffnung an der Vorlage mit einem Draht durch und befreit das Verbindungsrohr von etwa sich bildenden Ansätzen. Das sich in der Vorlage ansammelnde Zink wird von Zeit zu Zeit in Formen abgestochen. Ist die Destillation zu Ende, so wird der Deckel vom Ofen entfernt, der Zinkstaub aus der Vorlage ausgeräumt und abgesiebt, das Reichblei in Formen ausgekellt und der Ofen für eine neue Destillation vorbereitet. Die Destillation von ungefähr 285 *kg* Reichschaum dauert 6 Stunden und erfordert 125 *kg* Koks und 3 *kg* Reduktionskohle. Man erhält dabei ungefähr 243 *kg* Reichblei, 32 *kg* Zink, 2–3 *kg* Zinkstaub und 8–9 *kg* Tiegelgekrätz. Ein Graphittiegel hält ungefähr 40–80 Destillationen aus. Das Zink geht zur Zinkentsilberung zurück, das Gekrätz kommt auf den Hochofen, und das Reichblei mit ungefähr 4 % Silber wird dem Abtreiben zugeführt. Der Kippofen hat vor dem Tiegelofen den Vorteil, daß beim Entfernen des Reichbleies die Retorte nicht auf längere Zeit der Einwirkung der kalten Luft ausgesetzt ist.

Häufig sind auch Röhrenöfen in Anwendung, wie z. B. auf der Friedrichshütte in Oberschlesien, der Bleihütte Binsfeldhammer in Stolberg, der Bleihütte Münsterbusch in Stolberg u. s. w. Der Ofen der Friedrichshütte ist mit Gasfeuerung versehen und besitzt eine Anzahl von geneigten Röhren von 170 *cm* Länge und 34 *cm* Weite, die auf Stützen aufgelagert sind. Am hinteren Ende der Röhre befindet sich eine Abstichöffnung für das Reichblei, während am vorderen Ende eine Vorlage anluttet für die Kondensation der Zinkdämpfe.

Beispiele: In Muldenhütten bei Freiberg in Sachsen verarbeitet man das vom Pattinsonieren erhaltene Armblei mit 0,0004 % Gold und 0,10 % Silber durch die Zinkentsilberung (Abb. 187). Die beiden Entsilberungskessel *E* besitzen 1,89 *m* oberen Durchmesser und 1,0 *m* Tiefe; die Wandstärke beträgt oben 2,5 *cm*, am Boden 4,0 *cm*. Sie fassen 20 *t* Werkblei. Die halbkugelförmigen Seigerkessel *S* besitzen 0,55 *m* lichten Halbmesser, ihre größte Tiefe ist 0,54 *m*; die Wandstärke beträgt 2,5 *cm* oben, 3,5 *cm* am Boden. Der Raffinierofen *R* für die Entzinkung des Armbleies hat 3 *m* Länge, 2 *m* Breite und 0,45 *m* Tiefe. Der Sticksessel *K*, in welchem das entzinkte Blei aus dem Raffinierofen durch einen mittels Kugelventils verschließbaren Rohrstutzen abgelassen wird, besitzt 1,90 *m* oberen Durchmesser und 1,0 *m* Tiefe. In diesem wird das Blei gepolt, ehe es in die Formen abgestochen wird. Eingesetzt werden in einen Entsilberungskessel 16 *t* Armblei und 4 *t* Seigerblei vom Zinkschaumseigern. Man erhitzt auf etwa 500° und setzt den ersten Zinkzusatz mit 50 *kg* ein. Der Schaum, der sich beim Abkühlen bildet, wird abgehoben. Das restierende Blei enthält nur noch Spuren von Gold und 0,025 % Silber. Der folgende zweite Zinkzusatz

beträgt 60 kg. Alles Gold ist nun durch das Zink aufgenommen, und der Silbergehalt des Bleies beträgt nur noch 0,002 % Silber. Der dritte Zinkzusatz von 50 kg liefert ein Blei mit nur noch 0,0007 % Silber. Die Zinkschäume enthalten 1. 0,018 % Gold, 3–5 % Silber, 2. 0,0016 % Gold, 2,5 % Silber, 3. kein Gold, 1,0 % Silber. Der erste und zweite Zinkschaum werden geseigt und gemeinsam der Destillation unterworfen. Der dritte Zinkschaum wird bei der nächsten Arbeit mit dem ersten Zinkzusatz wieder aufgegeben. Der gesamte Zinkzusatz beträgt etwa 1 % des vorgelaufenen

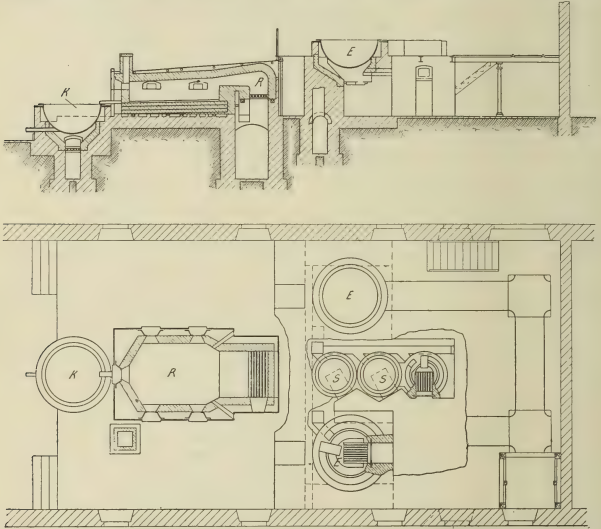


Abb. 187. Zinkentsilberungsanlage der Muldenhütte in Sachsen.

Bleies oder mit Berücksichtigung des nochmaligen Aufgebens des dritten Schaumes 1,3 %. Die Dauer des Prozesses setzt sich zusammen aus:

Einschmelzen des Bleies	5	Stunden
1. Zusatz: Heißfeuern	1	" 15 Minuten
Einschmelzen des Zinks	0	" 45 "
Einrühren	0	" 30 "
Abkühlen	2	" 00 "
Abheben des Schaumes	0	" 30 "
2. Zusatz	5	" 00 "
3. "	5	" 00 "
4. Nebenarbeiten, Reinigen und Pausen	4	" 00 "

Das Gesamtausbringen beträgt:

0,35 % Schlacker, 2,25 % Reichschaum 1. und 2., 98,85 % Armblei.

Der Zinkverbrauch beträgt 1,0 % Zink, nach Abzug des wiedergewonnenen Zinks 0,7 %, der Brennstoffverbrauch 7,8 % Steinkohlen von mittelmäßiger Beschaffenheit und 5,8 % böhmische Braunkohle. Die Zinkdestillation ergibt: 80 % Reichblei mit ungefähr 3–5 % Silber, 4–5 % Tiegelgekrätz, zink- und bleihaltig, 11,5 % Zink, metallisch gleich 90 % des im Schaum enthaltenen Zinks und 50 % des verwendeten Zinks, 1,0 % Zinkstaub, 2–3 % Verlust durch Verflüchtigung. Der Verbrauch an Brennstoff beträgt bei der Destillation 40 % Koks und der an Reduktionskohle 6,4 % Holzkohle.

Die Zinkentsilberung in Lautenthal im Harz besteht aus 2 Raffinieröfen, 2 Entsilberungskesseln mit je einem runden Kessel für den Kupferschaum und einem ovalen Kessel für den Reichschaum und 2 Entzinkungskesseln. Die Raffinieröfen fassen je etwa 40–45 *t* Blei. In diesen wird das Werkblei mit 0,20–0,25 % Silber in 24 Stunden raffiniert. Die Entsilberungskessel haben 3,45 *m* Durchmesser und 0,96 *m* Tiefe bei 4 *cm* Wandstärke; sie halten ungefähr 500 Einsätze aus. Der 1. Zinkzusatz beträgt 135 *kg*, der 2. 260–300 *kg*, der 3. 160 *kg*. Der Kupferschaumkessel hat 2,0 *m* Durchmesser und ist 0,54 *m* tief bei 3,5 *cm* Wandstärke; der Reichschaumkessel ist 1,50 *m* breit, 1,85 *m* lang und 0,6 *m* tief und besitzt eine Wandstärke von 3,5 *cm*; der erstere hält 110, der 2. 400 Einsätze aus. Die Entzinkungskessel haben 2,85 *m* Durchmesser bei 0,96 *m* Tiefe und 4 *cm* Wandstärke; sie halten 75 Einsätze aus. Aus den vorgelaufenen 45 *t* Werkblei erhält man:

36–39 <i>t</i> Handelsblei	1,8–1,9 % Kupferschaum
3,1 % Schlicker	1,1 % Auskellkrätze
2,9 % Abstrich	4,0 % unreine Oxyde.
2,6–2,7 % Reichschaum	

Der Zinkverbrauch beträgt 1,3–1,5 % und der Brennstoffverbrauch 9,3–9,8 %. Die Destillation liefert aus dem Kupferschaum 66,0–67,0 % Reichblei, 6,8–7 % Rückstände und 14 % Schlicker, aus dem Reichschaum 66–67 % Reichblei und 18 % Rückstände. Das Ausbringen an Zink beträgt beim Kupferschaum 5,7–6 %, beim Reichschaum 15–17 % Zink bei einem Brennstoffverbrauche von 88–89 % Koks. Die Verarbeitung der armen Oxyde liefert 8,5 % Bleigelb und 91,5 % Waschblei, das mit einem Ausbringen von 86 % handelsfähigem Material raffiniert wird.

Die Verarbeitung des Werkbleies auf Silber.

Die Verarbeitung des silberhaltigen Bleies auf Silber geschieht durch ein oxydierendes Schmelzen in Flammöfen, das sog. Abtreiben, wobei das Blei in Bleioxyd übergeführt wird, welches in geschmolzenem Zustande aus dem Ofen entfernt wird, während das Silber als Metall zurückbleibt. Die Oxydation des Bleies geschieht durch den Sauerstoff der aufgeblasenen Luft, u. zw. zum größten Teile durch direkte Oxydation des metallischen Bleies, in geringerem Maße durch Vermittlung des gebildeten Bleioxyds. Man nimmt an, daß das Bleioxyd im geschmolzenen Zustande Sauerstoff zu absorbieren vermag, den es dann an Blei und sonstige oxydierbare Metalle des Bleibads wieder abgibt. Während des Abtreibens muß die Temperatur im Ofen so hoch gehalten werden, daß das gebildete Bleioxyd im flüssigen Zustande aus dem Ofen herausfließt, ohne erhebliche Mengen von Werkblei oder Silber einzuschließen. Da nun der Schmelzpunkt des Bleies bei 327° und der Schmelzpunkt der Glätte zwischen 950° und 1000° liegt, so wird, um letztere flüssig aus dem Ofen ablassen zu können, das Blei stark überhitzt und infolgedessen in hohem Maße verflüchtigt. Man sucht dieser Verflüchtigung nach Möglichkeit entgegenzuwirken durch Einhaltung einer bestimmten Temperatur und Ablassen von immer nur so viel Glätte, daß sich eine die Verdampfung des Bleies aufhaltende Glätteschicht auf dem Bade bildet. Man schätzt die Temperatur zu Anfang des Treibens auf etwa 1000°, am Ende auf 1200°, die Temperatur der abziehenden Dämpfe und Gase auf 1000°.

Das Verhalten der Verunreinigungen des Bleies beim Abtreiben ergibt sich aus dem, was weiter oben über ihr Verhalten bei der oxydierenden Behandlung der Metalle gesagt worden ist. Das Kupfer befindet sich vorwiegend in der beim Einschmelzen des silberhaltigen Bleies ohne Zutritt von Gebläseluft

auf dem Bade sich bildenden schwarzen Kruste, dem Abzug. Kupferreiches Werkblei wird am zweckmäßigsten vor dem Abtreiben geseigert, da sonst das schwierig zu oxydierende Kupfer in sämtlichen Produkten des Treibprozesses auftritt. Eisen und Zink sind leicht oxydierbar, finden sich jedoch nur in geringen Mengen im Werkblei. Nickel und Kobalt gehen zum Teile in den Abzug, zum Teil in die Treibprodukte. Arsen und Antimon werden mit den ersten Mengen Blei oxydiert und geben antimonsaures und arsensaures Bleioxyd, den sog. Abstrich, dessen Entfernung wie beim Raffinieren ausgeführt wird. Wismut oxydiert sich im wesentlichen gegen Ende des Treibens, also mit den letzten Mengen des Bleies, unter Bildung von grauer oder schwarzer, wismuthaltiger Glätte, die auf Wismut verarbeitet werden kann.

Der Grad des Abtreibens ist je nach örtlichen und sonstigen Betriebsverhältnissen sehr verschieden. Man treibt entweder nur auf ein an Silber angereichertes Blei, das sog. Bleileder mit 50–80 % Silber, oder auf ein unreines Silber mit bis zu 10 % fremden Bestandteilen, sog. Blicksilber, oder ein reines Silber, das sog. Feinsilber, ab. Das Blicksilber und das Bleileder müssen noch in einem kleineren Ofen feingebrannt, raffiniert, oder auf Feinsilber abgetrieben werden. Die Trennung der Hauptmenge des Bleies vor der Herstellung des Feinsilbers wird im wesentlichen vorgenommen, um die Metallverluste durch Verflüchtigung und den Brennstoffverbrauch herabzusetzen. Die Silberverluste sind am Ende des Treibens natürlich am größten. Hat man größere Mengen silberarmen Bleies abzutreiben, so wird man beim direkten Treiben auf Feinsilber in einem großen Ofen im Verhältnis zur ausgebrachten Silbermenge sehr große Brennstoffmengen verbrauchen und ganz erhebliche Silberverluste haben. Dadurch, daß man das arme Blei einem Konzentrations-treiben unterwirft, d. h. möglichst große Mengen des Bleies durch wiederholtes Nachsetzen in den Ofen in ihrem Silbergehalt konzentriert und die konz. Blei-Silber-Legierung in kleinen Öfen weiter verarbeitet, spart man an Brennmaterial und setzt die Metallverluste durch Verflüchtigung herab.

Man unterscheidet einen deutschen und einen englischen Treibprozeß, deren Hauptunterschiede durch die Art der Konstruktion der verwendeten Öfen bedingt ist. Der deutsche Treibherd (Abb. 189 und 190) besitzt einen unbeweglichen,

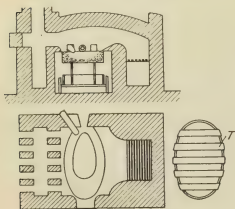


Abb. 188. Englischer Treibherd.

von dem Ofen nicht trennbaren Herd und nimmt verhältnismäßig große Mengen von Blei auf. Der obere Teil des Ofens, die sog. Haube, kann in der Regel abgenommen werden. Was den Betrieb anbelangt, so wird bei dem deutschen Treibherd Abzug, Abstrich und Glätte getrennt aus dem Ofen entfernt und das Werkblei mit oder ohne Nachsetzen von Blei auf Bleileder oder auf Blicksilber, seltener auf Feinsilber verarbeitet. Beim deutschen Treibherd ist es möglich, eine silberarme Glätte, wie sie am Anfang des Treibens von armem Blei fällt, für den Verkauf herzustellen, und die wismuthaltigen Glätten behufs ihrer Weiterverarbeitung auf Wismut von den anderen Glätten

getrennt zu halten. Schließlich eignet sich der deutsche Treibherd zum Eintränken von großen Mengen silberhaltiger Erze und Hüttenerzeugnisse.

Der englische Treibofen (Abb. 188) besitzt einen beweglichen Herd, den man aus dem Ofen herausziehen und auswechseln kann. Er faßt nur geringe Mengen Blei. Das Herdgewölbe ist mit dem Ofen fest verbunden. Was den Betrieb

anbelangt, so werden Abzug, Abstrich und Glätte nicht voneinander getrennt und das silberhaltige Blei in der Regel einem Konzentrations-treiben unterworfen. Die erhaltene Blei-Silber-Legierung wird in einem besonderen kleineren Ofen von gleicher Konstruktion auf Feinsilber verarbeitet.

Während man dementsprechend den deutschen Treibprozeß zur Verarbeitung großer Mengen armer Bleie verwendet, wenn man silberarme Handelsglätte erzeugen, den Wismutgehalt des Werkbleies in den zuletzt erfolgenden Glätten zugute machen und größere Mengen silberhaltiger Materialien eintränken will, wird der englische Treibofen in der Regel zum Vertreiben silberreicher Werkbleie verwendet, die so silberreiche Glätten liefern, daß man sie nicht in den Handel geben kann.

1. Der deutsche Treibprozeß. Beim deutschen Treibofen ist die Beschaffenheit des eigentlichen Herdes von großer Wichtigkeit. Das Material, aus welchem er hergestellt wird, darf weder reduzierend auf das Bleioxyd einwirken, noch von ihm verschlackt werden; auch darf der Herd bei der Temperatur des Treibens nicht reißen. Früher verwendete man für die Herddarstellung Äscher, das ist ausgelaugte und dann ausgeglühte Holzasche, die heute zu teuer ist. Infolge ihrer starken Porosität saugt die Holzasche sehr viel Blei-

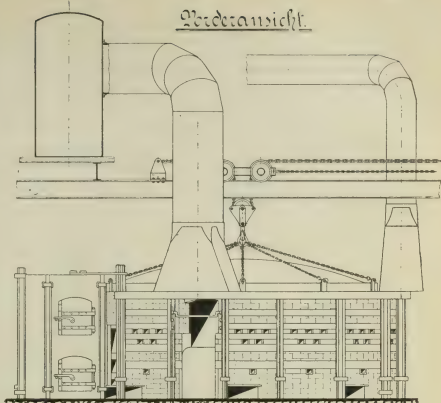


Abb. 189. Vorderansicht des deutschen Treibherdes.

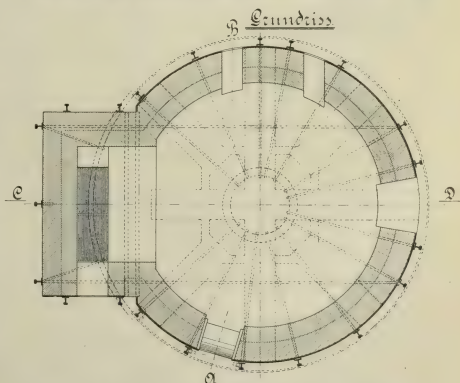
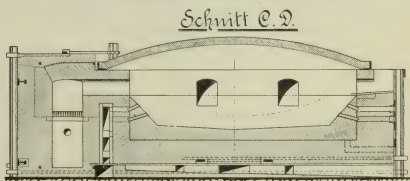


Abb. 190. Schnitt und Grundriß des deutschen Treibherdes.

glätte auf und gibt dadurch Anlaß zu Blei- und Silberverlusten. Für die Herddarstellung verwendet man jetzt natürliche Mergelsorten oder Gemenge von Ton und Kalkstein.

Für den Treibprozeß geeigneter, natürlicher Mergel findet sich z. B. bei Langelsheim am Harz und bei Tarnowitz in Oberschlesien. Der Langelsheimer Mergel, der auf den Harzer Bleihütten verwendet wird, ist ein Gemenge von Calciumcarbonat und Ton mit 65–66% CaCO_3 , 5–7% Al_2O_3 , 21–24% SiO_2 , 3,5–5% Fe_2O_3 , 1–2% MgCO_3 .

Der Tarnowitzer Mergel enthält etwa 12,7% SiO_2 , 6,0% Al_2O_3 , 1,8% FeCO_3 , 54,5% CaCO_3 , 20,6% MgCO_3 , 4,6% H_2O .

In Freiberg i. Sa. verwendet man ein Gemisch von Tarnowitzer und sächsischem Steinbacher Mergel mit Lößthainer Ton, u. zw. 2 Tl. Steinbacher Mergel, 1 Tl. Tarnowitzer Mergel und 10% Ton. Der Steinbacher Mergel enthält: 57% CaCO_3 , 2,0% MgCO_3 , 1,9% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, 38,0% SiO_2 ; der Lößthainer Ton enthält: 30,4% Al_2O_3 , 58,3% SiO_2 , 0,1% MgO , 0,3% CaO , 0,9% Fe_2O_3 , 0,1% K_2O , 10,0% Glühverlust.

Kalkarmem, natürlichem Mergel setzt man Kalkstein, tonarmem, natürlichem Mergel Ton in dem erforderlichen Maße zu. Enthält der Mergel zu viel Ton, so wird er leicht rissig; enthält er zu viel Calciumcarbonat, so wird der Herd zu locker und wirft starke Blasen in der Hitze.

Der Mergel wird gepocht und gesiebt. Dann wird er mit Wasser so weit angefeuchtet, daß er sich mit der Hand ballen läßt, ohne daß er sich feucht anfühlt. Diese Masse wird auf der Sohle des Herdes festgestampft, bis die Masse mit dem Finger keinen Eindruck mehr annimmt. Der richtige Grad der Adhäsion ist bei dem Herd sehr wichtig, da ein zu fester Herd leicht reißt, ein zu lockerer dagegen zu viel Bleioxyd ansaugt.

Der deutsche Treibherd (Abb. 190 und 191) ruht auf einem massiven Fundament, das zum Teil aus Bruchsteinmauerung, zum Teil aus Ziegelmauerung besteht. Dieses Mauerwerk ist mit einer Anzahl von sog. Anzüchten und Kreuzzüchten (Abb. 190, Grundriß), die sich gegenseitig durchkreuzen, durchzogen; man versteht darunter Kanäle, die dazu dienen, das im Fundament befindliche Wasser entweichen zu lassen. Über der Mauerung liegt eine Platte. Auf dieser ruht der unterste Teil des Treibherdes, ein Kranz, der aus Ziegeln hergestellt ist und durch eiserne Reifen abge bunden ist. Auf diesem Kranz liegt zuunterst eine Schicht von klaren Schlacken; darüber befindet sich eine Sohle aus feuerfester Masse von 3 Tl. Quarz und 1 Tl. Ton, auf der dann der eigentliche Mergelherd ruht. Der Quarzherd ist ebenfalls mit Anzüchten versehen, die durch ihn hindurchgehen und

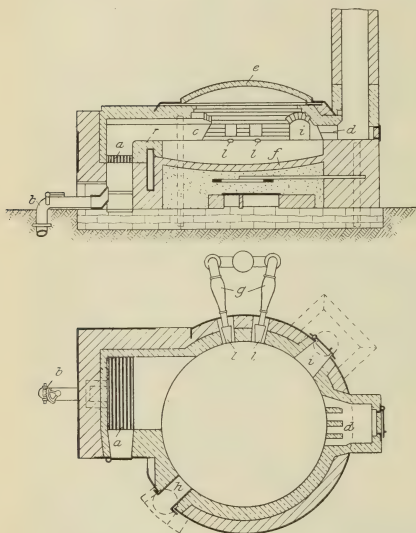


Abb. 191. Schnitt durch deutschen Treibherd.

in einer Anzahl Öffnungen in der Ziegelmauerung nach außen endigen. Auf dem erwähnten Hauptkranz ruht ein zweiter Kranz, welcher ebenfalls aus Ziegeln besteht und gleichfalls mit eisernen Reifen umgeben ist. Die gesamte Ofenmauerung ist stark verankert. Vereinzelt sind die Treiböfen in ihrer ganzen Ausdehnung mit Eisenplatten gepanzert, die Öffnungen für die erwähnten Anzüchte zeigen. In dem zweiten Kranz sind mehrere Öffnungen angebracht, u. zw. die beiden Formlöcher l , das Schürloch i , das Glättloch h und das Flammloch (Abb. 191). Die Formlöcher enthalten die beiden Düsen g zur Einführung der Oxydationsluft, die durch das Gebläse auf das auf dem Herd befindliche Bleibad geblasen wird. Die beiden Düsen sind gegen das Bleibad geneigt und so gegeneinander gerichtet, daß sich die Luftströme in der Mitte des Bleibads schneiden und die Glätte zum Glättloch treiben. Man gibt durch die Düse, welche der Feuerbrücke r ferner liegt, etwas mehr Wind als durch die andere, um eine kreisende Bewegung des Bleibads gegen die Feuerung zu erzeugen, so daß sämtliche gebildete Glätte immer an dem Glättloch h vorbeigetrieben wird. Das Schürloch i , das der Feuerung gegenüberliegt, ist mit einer nach dem Innern des Ofens geneigten Eisenplatte versehen und dient zum Nachsetzen des Werkbleies. Das Glättloch h liegt den Düsen ziemlich gegenüber. Durch dieses fließt die gebildete Glätte ab. Vor dem Glättloch befindet sich die Brust des Herdes, die in einer aus Mergelmasse geschlagenen schiefen Ebene besteht, über welche die beim

Treiben sich bildenden Produkte ihren Weg nehmen. Das Flammloch stellt die Verbindung zwischen dem Treibherd und der Feuerung her und dient dazu, die Flamme über den Herd zu führen. Die darunter befindliche Feuerbrücke *r* ist durch Luft gekühlt. Die Feuerung ist mit Unterwind versehen. Über dem Herd, auf dem Kranz aufsitzend, befindet sich ein beweglicher Treibhut *e*, der im allgemeinen gewölbt gemauert ist und durch einen eisernen Reifen zusammengehalten wird. Der Hut hängt an Ketten (Abb. 189) in einer kleinen, seitlich verschiebbaren Laufkatze.

Das Verfahren beim Abtreiben nach dem deutschen Verfahren ist z. B. in Muldenhütten in Sachsen folgendes: Sobald der Herd fertiggestellt ist, setzt man einen Teil des abzutreibenden Bleies auf. Dieses Aufsetzen der Bleibarren muß vorsichtig mit den Händen erfolgen, u. zw. werden die Barren mit ihrer runden schmalen Fläche nach unten eingesetzt. Sobald das Einschmelzen beginnen soll, werden auf das Blei Späne und Holzabfälle geschichtet, der Treibhut aufgesetzt, die Fugen zwischen diesem und dem Kranz abgedichtet und das Holz angebrannt. Dieses Feuer unterhält man ungefähr 36 Stunden. Dadurch wird das Blei eingeschmolzen und der Ofen angewärmt. Gleichzeitig unterhält man ein Feuer in dem eigentlichen Feuerungsraum. Auf dem eingeschmolzenen Blei entsteht zuerst ein pulveriges Produkt, der Abzug. Dieser wird in ähnlicher Weise entfernt wie beim Raffinieren die Abstriche. Hierauf läßt man allmählich den Wind an. Hat man nicht raffiniertes Blei aufgesetzt, so bilden sich nunmehr die Abstriche wie beim Raffinieren des Bleies; diese Abstriche werden abgezogen. Bei sehr unreinen Bleien wird das Treiben durch diesen Raffinierungsprozeß sehr verzögert. Ist dieser beendet, so beginnt die Glättebildung, die sog. Glätteperiode, die bis zum Schluß des Treibens fort-dauert. Gleichzeitig tritt die Erscheinung des Herddranges ein, der während der ganzen Glätteperiode zu beobachten ist. Es steigen am Rand des Herdes Blasen auf, da Kohlendioxyd und Wasserdampf aus dem Herde entweichen, während gleichzeitig Blei in die Poren des Mergels eindringt. Das Kohlendioxyd wird durch die Hitze und durch das Eindringen von Bleioxyd in dem oberen Teil des Herdes aus dem Kalkstein ausgetrieben. Die Periode des Herddranges ist namentlich am Anfang, ungefähr am zweiten Tage, außerordentlich gefährlich. Es lösen sich während dieser Periode oft Schalen vom Herde los; das Blei findet dadurch die Gelegenheit, durch den Herd hindurch in das Mauerwerk und von da aus nach außen zu dringen. Das Blei muß in einem solchen Falle vom Herde abgelassen und ein neuer Herd geschlagen werden.

Die beim Treiben sich bildende Glätte läßt man von selbst ablaufen, u. zw. geschieht dies durch die sog. Glättégasse. Dies ist eine rinnenförmige Vertiefung, die man von der Ofenbrust nach dem Glätteloch in den Mergelherd einschneidet. Die ablaufende Glätte sammelt man in einem fahrbaren Kasten aus Eisenblech, den man an die Brust des Herdes stellt. Man erhält dadurch die Glätte in größeren 4eckigen Stücken von ungefähr 0,5 t. Durch das Erkalten zerfallen diese Stücke teils von selbst, teils werden sie zerschlagen. Da die Glätte sehr langsam abläuft und durch ihre Abkühlung die Glättégasse verstopft werden würde, hilft der Arbeiter mit dem Glättéhaken nach, indem er eine kleine Rinne in der noch weichen Glätte herstellt, sobald sie nicht mehr abläuft. Je nachdem sich viel oder wenig Glätte auf einmal bildet, muß der Arbeiter die Glättégasse größer oder kleiner machen oder sie vollständig schließen. Er hat darauf zu achten, daß kein Blei mit der Glätte abfließt. Die ersten Kästen Glätte hält man getrennt, da sie silberarm ist. Man setzt während dieser Periode kein Blei zu, um nicht diese erste arme Glätte, die Handelsprodukt werden soll, durch die Fremdkörper des nachgesetzten Bleies zu verunreinigen. Nachdem der Bleispiegel etwas gesunken ist, beginnt man mit dem Nachsetzen des Werkbleies. Man muß hier-

bei immer die Glättégasse im Auge behalten. Läuft die Glätte durch diese stärker ab, so setzt man langsamer nach, damit sich die Bleiglätte nicht allzuweit über das Bad verbreitet. Die Menge des nachgesetzten Bleies hängt ab von der Größe des Ofens und dem guten oder schlechten Gange des Treibens, der wiederum von der Beschaffenheit des Herdes und des Bleies und oftmals auch von Zufällen abhängt. Bei dem Nachsetzen werden die Bleibarren auf die Platte im Schürloch gelegt und schmelzen dort nach und nach ab. Dieses Treiben setzt man fort, bis das Blei ungefähr 50—80% Silber enthält. Gegen Ende des Treibens, wenn die Glätte immer reicher wird, trinkt man die reichen Materialien, Erze, Gekräzte, Zwischenprodukte unter gleichzeitigem Nachsetzen von Blei ein.

Die erhaltene Blei-Silber-Legierung, das Bleileder, wird bei abgestelltem Wind unter starkem Feuer in einen eisernen Tiegel abgelassen und aus diesem in eiserne Formen gekellt. Geringe Mengen von Bleileder bleiben noch auf dem Herde zurück. Man gießt Wasser darauf, um abzukühlen, und bricht das Bleileder heraus. Beim Treiben muß die Temperatur nach Möglichkeit niedrig gehalten werden. Ist die Temperatur jedoch zu niedrig, so läuft dickflüssige, silberreiche Glätte, während bei zu hoher Temperatur große Blei- und Silberverflüchtigung eintritt. Bei richtig gehaltener Temperatur soll man das Treiben bis zur Mitte des Herdes sehen können. Die bei dem Prozesse sich bildenden Dämpfe, der Bleirauch, werden über dem Glättelech durch einen Fuchs *d* (Abb. 191) nach der Flugstaubkondensationsanlage abgeführt. Die Produkte des Prozesses sind das Bleileder, das zum Silberraffinieren geht, die rote silberarme Verkaufsglätte, die unreine silberhaltige Frischglätte, die zum Frischen auf den Hochofen kommt, die sog. Vorschlagsglätte, die sehr reich an Silber ist und ebenfalls einer entsprechenden Hochofenarbeit zugeführt wird, der Abzug, der Herd, der silber- und bleihaltig als Vorschlag bei der Hochofenarbeit Verwendung findet, und der Wismutherd, das ist derjenige Teil des Herdes, der sich an der Brust des Treibherdes befindet und deshalb reich an Wismut ist; er kommt zum Wismutproduktefrischen nach dem Hochofen. Die arme Glätte, die am Anfang des Treibens erhalten wird, läßt man in großen Blöcken möglichst langsam erkalten, wobei sie durch Abgabe des absorbierten Sauerstoffs in rote Schüppchen zersprengt wird. Die silberhaltige Glätte, die man so erkalten läßt, wie sie fällt, sieht gelb aus und wird im Gegensatz zur ersteren, die als Goldglätte bezeichnet wird, wegen ihres Aussehens als Silberglätte bezeichnet.

Als Beispiel diene das Ergebnis eines Treibens auf der Muldener Hütte. Vorgelaufen wurden 15 *t* Blei als Einsatz, wozu noch 25 *t* nachgesetzt wurden, so daß im ganzen 40 *t* Blei vertrieben wurden. Man erhielt bei diesem Treiben 0,1 *t* Abzug, 3,2 *t* rote Glätte, 36,8 *t* Frischglätte, 3,7 *t* Wismutglätte, 0,1 *t* Vorschlagsglätte, 3,4 *t* Herd, 1,4 *t* Wismutherd, 2,5 *t* Bleileder.

Das Treiben dauerte 256 Stunden, und der Brennstoffverbrauch betrug 16,8 *t* böhmische Braunkohle. Für den Treibofen werden für 24 Stunden als Belegschaft 3 Mann zum Abtreiben und 1 Glättewegnehmer benötigt. Für einen Rundofen mit 2,5 *m* Durchmesser werden am Anfang 3—4 *cbm* Wind in der Minute, später 6—8 *cbm* gebraucht, und die Windpressung beträgt 20—25 *mm* Quecksilbersäule. Der Bleiverlust beim Treiben schwankt zwischen 3 und 8% des vorgelaufenen Bleies. Der Silberverlust beträgt einschließlich des Verlustes, der beim Verfrischen der Produkte eintritt, stets unter 1%, gewöhnlich sogar unter 0,5%.

Im großen Durchschnitt setzt man in Muldenhütten in einem Treiben 50—60 *t* Blei durch mit einem Brennstoffverbrauch von 0,8% altem Holz und 20—22% böhmischer Braunkohle, wobei man 0,1% Abzug, 4,0% rote Glätte, 74,0% Frischglätte, 13,0% wismuthaltige Glätte, 5,0% Herd, 3,0% wismuthaltigen Herd und 3,0% Bleileder erhält. In der Stunde werden 0,25 *t* Blei vertrieben.

Der Treibprozeß auf der Lautenthaler Hütte, der in Öfen mit 3 *m* Durchmesser ausgeführt wird, liefert bei einem Einsatz von 10—11 *t* Reichblei von der Zinkentsilberung und einem Verbrauch von 9% Holz und 22% Steinkohlen sowie

9,0 % Mergel 6,0 % Blicksilber, 77,0 % Vorschlagsglätte, 20,0 % Herd, 8,5 % Abzug und 0,05 % Abstrich.

Das durch den Treibprozeß erhaltene Blicksilber oder Bleileder ist noch bis zum Silberblick abzutreiben. Der hierzu verwendete Ofen unterscheidet sich im Prinzip nicht von dem Treibherd. Der Feinbrennofen ist jedoch ein Flammofen von wesentlich geringeren Abmessungen als der Treibherd; sein Fassungsraum beträgt bis zu 2000 kg. Hat man eine geringere Menge Bleileder abzutreiben, so kann man sich dadurch helfen, daß man die Mergelschicht des Herdes stärker macht. Die eine schmale Seite des Ofens ist die Feuer- und Windseite; auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich das Glättelech. An der einen Längsseite befindet sich eine Öffnung zum Auskellen des Silbers. Zu beiden Seiten der Feuerbrücke befinden sich die Düsen. Der Treibhut ist ebenso wie beim Treibherd beweglich. Die Herstellung des Herdes des Silberraffinierofens erfordert eine ebenso große Sorgfalt wie die des Treibherds. Der Herd kommt auf den aus hartgebrannten Mauersteinen muldenförmig gemauerten Ofen. Das Material für die Herstellung des Herdes sowie die Art der Herstellung ist dieselbe wie beim Herde des Treibofens. Man gibt dem Herde eine möglichst große Stärke. In der Mitte des Herdes wird eine halbkugelförmige Spur eingekratzt, damit später beim Ausschöpfen des Silbers so wenig wie möglich von ihm in dem Ofen zurückbleibt. Ist der Herd geschlagen, so wird ein kleines Holzfeuer auf ihm angezündet, damit er schneller austrocknet, der Hut herabgelassen und die Fugen zwischen ihm und dem Ofenwiderlager sorgfältig abgedichtet. Bevor man das Bleileder einsetzen kann, muß der Herd nicht nur ganz ausgetrocknet sein, sondern auch die größtmögliche Hitze haben. Das Austrocknen erfordert etwa 4–5 Stunden. Ist das Bleileder eingetragen und eingeschmolzen, so wird der Gebläsewind von beiden Seiten darauf geleitet, um die dem Silber beigemengten Körper zu oxydieren. Sobald sich Glätte bildet, wird in der Arbeitsöffnung eine Glättespur hergestellt, durch die die Glätte abfließt. Gewisse Mengen von Glätte werden durch den Herd aufgesaugt. Dabei findet ein förmliches Aufkochen des Bades statt. Wenn das Silberbad hell wird, nimmt man die letzten Mengen Glätte durch aufgestreuten Mergel hinweg. Dieser Mergel saugt noch vorhandene Mengen Glätte auf und wird mit einer Holzkrücke abgezogen. Gegen Ende der Treibperiode vermag die Glätte das angereicherte Silberbad nicht mehr vollständig zu bedecken, sondern bildet nur einen netzartigen Überzug über ihm. Diese Erscheinung heißt das Blumen. Die gebildeten Glättemengen werden immer geringer; endlich zerreißt das Netz, und es treten die letzten Reste von Glätte in Gestalt von dunklen Wolken an die Oberfläche, und das Silber schillert in allen Farben, bis es endlich glänzend und blank hervortritt; die Ofenwandungen und in den Ofen eingeführte Gezähe spiegeln sich in dem glänzenden Spiegel des Metallbads wieder. Diese Erscheinung nennt man das Blicken des Silbers. Nun nimmt man eine Probe und überzeugt sich von der Reinheit des Silbers. Spratzt das Silber, so ist es rein, und das Feinbrennen ist zu Ende. Eine dem Ofen entnommene Granalienprobe soll rein weiß sein und keine Flecken zeigen. Die Bruchfläche des Silbers soll Atlasglanz besitzen, hakig und von vollständig weißer Farbe sein. Das Silber wird nun in Formen ausgekellt, wenn es in Barrenform in den Handel kommen soll, oder es wird granuliert, d. h. in einen Bottich mit fließendem Wasser gegossen, so daß es in kleine Körner, Granalien zerfällt. Das Granulieren des Silbers wird ausgeführt, wenn es in dieser Form in den Handel verlangt wird, oder wenn es goldhaltig ist und daher der Scheidung auf nassem Wege zugeführt werden soll. Die Granalien werden in einer Retorte getrocknet und dann verwogen.

Die Produkte des Silberraffinierens sind das goldhaltige Granaliensilber, oder das dem Handel zuzuführende Feinsilber, 2 Sorten Glätte, deren eine, die am Schlusse des Prozesses fällt, wegen ihres hohen Wismutgehalts zur Wismutgewinnung geht, während die andere Sorte zum Frischen der wismuthaltigen Materialien auf den Schachtofen kommt, und der wismuthaltige Herd, der der Anlage für die Gewinnung des Wismuts zugeführt wird. Enthält das Blei kein Wismut, so sind diese Produkte, Glätte und Herd, wismutfrei und werden mit den anderen Glätten auf dem Schachtofen auf Werkblei verfrachtet.

Bei einem derartigen Silberraffinieren wurden in Muldenhütten 2540 *kg* Bleileder mit 73 % Silber vorgelaufen, und man erhielt aus diesem bei einem Verbrauch von 200 *kg* eines Gemisches von Braun- und Steinkohle 2271,5 *kg* güldisches Silber, 315 *kg* Wismutglätte, 430 *kg* Wismutherd. Das Raffinieren dauerte 22 Stunden.

Im großen Durchschnitt setzt man bei einem Silberraffinieren in Muldenhütten 2000 *kg* Bleileder durch und erhält bei einem Brennstoffverbrauch von 10 % 10–20 % Wismutglätte mit 65 % Blei, 2,7 % Silber und 3 % Wismut; 3 % Wismutherd mit 60 % Blei, 2,2 % Silber und 3 % Wismut; 80 % Silber mit 1,95 % Gold und 98 % Silber.

Das Feinbrennen eines Einsatzes von 600 *kg* Blicksilber in dem Silberaffinierofen der Lautenthaler Hütte ergibt bei einem Verbrauch von 0,15 % Holz, 0,15 % Holzkohle, 60 % Steinkohle sowie 0,2 % Mergel 85 % Brandsilber und 20 % Herdmaterial.

2. Der englische Treibprozeß. Das Charakteristische des englischen Treibprozesses ist ein kleinerer oder größerer Flammofen mit einem beweglichen Herd, einem festen Gewölbe und einer Betriebsführung derart, daß man das abzutreibende Blei allmählich zugibt, die Treibprodukte nicht voneinander trennt und durch Konzentrationstreiben das Silber im Blei anreichert, das gewöhnlich in einem gleichen Ofen raffiniert wird.

Der Ofen (Abb. 188) hat im Lauf der Zeiten mancherlei Änderungen in seiner Bauart erfahren. Er besteht aus einer Feuerung und einem Arbeitsraum zwischen der Feuerbrücke und der Fuchsbrücke. Dieser wird nach oben durch das Gewölbe und nach unten durch den sog. Kropaßring und den darauf ruhenden Herd oder Test abgeschlossen. Der gesamte Ofen ist durch Gußeisenplatten gegen Formveränderungen geschützt. Wesentlich für den guten Betrieb in dem englischen Treibofen ist die große Rostfläche 1,372 · 0,838 *m* im Verhältnis zur Herdfläche 1,320 · 1,067 *m*, die erhebliche Höhe vom Rost bis zum Gewölbe 0,710 *m* und der kurze Abstand 0,244 *m* zwischen Gewölbe und dem oberen Rande des Kropaßringes. Die Flamme wird vom Rost her durch die Neigung des Gewölbes nach dem Herd herabgedrückt und so gezwungen, den schmalen Raum zwischen diesem und dem flachen Gewölbe voll und ganz zu erfüllen und so stark erhitzen auf das Bleibad einzuwirken. Die Folge dieser Flammenführung ist, daß der Ofen auch mit einer verhältnismäßig geringwertigen Kohle betrieben werden kann. Die Feuerung wird entweder von der Vorderseite des Ofens aus, auf der sich die Arbeitsöffnung befindet, oder von seiner Schmalseite aus bedient. Der Fuchs besteht aus 3, in einzelnen Werken aus 5 oder 6 Kanälen, die an der Rückseite des Ofens nach seiner Vorderseite zu in der Breite größer sind z. B. 0,279, 0,330, 0,406 *m*, wodurch man die Flamme zwingt, mehr nach der Vorderseite des Ofens ihren Weg zu nehmen und dadurch die Glätte an der Glättegasse heiß zu erhalten. An der hinteren Längsseite des Ofens befinden sich 3 Öffnungen, eine mittlere für die Windzuführung, und 2 äußere, durch die das Nachsetzen des Bleies stattfindet. Der Kropaßring entspricht in seiner Form der des Herdes und ist gewöhnlich 4eckig, mit abgerundeten Ecken. An der Vorderseite ist er auf 0,406 *m* unterbrochen und bildet so eine Öffnung, durch welche die Glätte ablaufen kann. Die Anordnung der Feuerung, des Herdes und der Windzuführung des deutschen Treibherdes ist bei neueren Formen des englischen Treibofens auf diesen übertragen worden. Die Feuerung liegt dann an der einen Schmalseite des Ofens; die beiden Düsen sind an den beiden Seiten der Feuerbrücke auf der Längsseite des Ofens angeordnet, und die Arbeitsöffnung befindet sich auf der zweiten Schmalseite des Ofens. Der Testring, in dem sich die Herdmasse befindet, besteht aus Kesselblech. Er wurde in ältester Zeit in den Ofen eingeschoben und auf 2 Stangen, deren Enden in die Wandungen der Feuerbrücke und der Fuchsbrücke eingemauert sind, durch Keile befestigt. Man hat auch den Herd auf einen Wagen gesetzt und ihn mit Hilfe von 4 Schrauben gegen den Kropaßring gepreßt. Diese Einrichtungen haben den Nachteil, daß der Herd in seiner Lage während des Abtreibens festliegt und daher in dieser nicht verändert werden kann; auch lassen sich die Schrauben, wenn sie heiß geworden sind, nicht mehr oder nur schwierig in ihrer Lage verändern. Bei neueren

Öfen ist diese Befestigungsweise abgeändert worden. Der aus Kesselblech bestehende Testring ruht auf einem Wagen, der so in den Ofen eingeschoben wird, daß sich die oberste Kante des Testringes in gleicher Höhe mit dem oberen Rande des Kompaßringes befindet. Durch eine an der Vorderseite des Wagens befindliche Schraubenspindel läßt sich der Test nach oben heben und senken. LYNCH versieht die Herdplatte auf ihrer Rückseite mit 2 Hülzen für 2 Stütztangen, die an einem Differentialflaschenzug aufgehängt werden. Mit diesem kann der Herd gehoben und gesenkt werden, rasch und langsam, um den Fluß der Glätte, ohne die Tiefe der Glättégasse ändern zu müssen, zu regeln; auch kann der Inhalt des Herdes auf diese Weise ausgegossen werden. Durch die stark oxydierende Wirkung der Glätte wird aber sehr bald die Herdfüllung, besonders an der Vorderseite, wo die Glätte abfließt, angegriffen. Deshalb hat man den Testring zunächst an der Vorderseite mit einem Kühlstück aus Guß- oder Schmiedeeisen versehen. Um auch die Stirnwandungen zu schützen, hat man dann in diese Kühlrohre eingebaut, in denen Wasser zirkuliert. Schließlich ging man noch einen Schritt weiter, indem man den ganzen Testring aus Kühlstücken herstellte, eine Einrichtung, die als STEITZscher wassergekühlter Herd in Anwendung steht. Der Testring besteht dann aus einem wassergekühlten Kühlring aus Kesselblech. In diesem ist der vordere Teil, in dem sich die Glättégasse befindet, auswechselbar ausgeführt und an dem übrigen Kühlring durch Schraubenbolzen befestigt. Die Kühlstücke ruhen auf einer gußeisernen Herdplatte, welche die Herdmasse trägt. Der Einbau eines Kühlstückes in der Vorderseite für das Konzentrationstreiben hat den Vorteil, daß die Tiefe der Glättégasse nicht reguliert zu werden braucht, sondern immer die gleiche bleibt. Diese Einrichtung hat aber den Nachteil, daß man sehr reiches Blei nicht mehr auf Feinsilber in diesem Ofen vertreiben kann, da die gleichbleibende Höhe der Glättégasse die Entfernung der letzten Mengen Blei aus dem Silber unverhältnismäßig in die Länge zieht. Da rechteckige Stahlkühlstücke leicht infolge des Ausdehnens und Zusammenziehens an den Ecken Sprünge bekommen, so werden in neuerer Zeit eckige Kühlstücke nicht mehr angewendet; man rundet die Ecken ab und führt den ganzen Ring aus 3 Teilen aus, dem auswechselbaren Kühlstück für die Glättégasse und 2 weiteren Kühlstücken, die auf der Rückseite des Ofens aneinander befestigt sind.

Als Herdmaterial wurde ursprünglich Knochenasche verwendet. Sie wird jetzt kaum noch angewandt in Anbetracht der großen Kosten und, da sie sich für die Verwendung in größeren Herden nicht eignet. Heute verwendet man als Herdmasse ein Gemisch von 3 Raumteilen Kalkstein auf 1 bis 2 Raumteile Ton oder Zement allein oder Zement mit Schamotte gemischt. Man stampft das Gemisch in 3 einzelnen Lagen ein oder trägt die Masse auf einmal auf und stampft sie dann mit Stampfeisen ein. Andere Werke füllen den Herd vollständig mit der Masse und schaben die Höhlung für das Blei mit einer Kelle aus. Am besten eignet sich für die Herstellung des Herdes Zement, dem man etwas gemahlene Schamotte oder Sand oder beides zugibt, um dem Herd auf Kosten der Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion mehr Elastizität zu geben. Die Höhlung wird während des Stampfens geformt, oder der Herd wird um eine Schablone von der Form der Vertiefung herum eingestampft. Vereinzelt stellt man den Herd auch aus Magnesitsteinen her, die besser als irgend eine Mischung der Korrosion widersteht; es ist aber schwer, die Steine so dicht zu legen, daß kein Blei an den Verbindungsstellen durchdringt. Der Herd wird, ehe er verwendet wird, zunächst 14 Tage im Treibraum getrocknet und dann in dem Ofen durch Holzkohlenfeuer vorgewärmt. Wird der Herd in einen warmen Ofen eingesetzt, so ist dessen Hitze 3–4 Stunden niedrig zu halten. Der für den englischen Treibherd erforderliche Wind wurde ursprünglich durch ein Dampfstrahlgebläse erzeugt; heute verwendet man Kapselgebläse.

Der Betrieb des Treibofens gestaltet sich folgendermaßen: Ist der Herd eingesetzt und gut angewärmt, so wird die Temperatur des Ofens auf dunkle Rotglut gebracht und etwas Blei eingeführt und eingeschmolzen. Ist die Temperatur auf Kirschrotglut gestiegen, so wird der Wind angelassen, und das Treiben beginnt. Die fallenden Treibprodukte werden nicht voneinander getrennt gehalten. Die Glätte läßt man an der Vorderseite abfließen, und das Blei wird gleichzeitig von der Rückseite des Ofens nachgesetzt, derart, daß der Bleistand in dem Herd immer in gleicher Höhe bleibt. Die Glätte wird in gußeisernen, mit Rädern versehenen Töpfen gesammelt; bei der Verwendung größerer Töpfe legt man Scheider in sie ein, um das Brechen der Glättekegel zu erleichtern. Bei der Verwendung von beweglichen Herden regelt man den Fluß der Glätte durch Heben und Senken des vorderen Teils des Herdes; bei dem wassergekühlten Herd kann man ihn nur durch die Menge des Bleies, die man nachsetzt, gegebenenfalls auch dadurch, daß man die Glättégasse mit einem Tonpfropfen schließt und sich die Glätte auf dem Herd ansammeln läßt, regeln. Der Fluß der Glätte wird so reguliert, daß ungefähr die Hälfte der Oberfläche des Bleibads mit Bleioxyd bedeckt ist. Man trennt gegenwärtig im allgemeinen das Konzentrieren auf Blei mit 60–70 % Silber von dem Feinbrennen, das man in einem besonderen Ofen ausführt. Für die Konzentrationsarbeit wird der wassergekühlte Herd angewendet; er hat auch den Vorteil, daß er durch einen Mann ohne Erfahrung betrieben werden kann, während

der Betrieb an anderen Öfen, wo die Glättgasse durch den Abtreiber geregelt werden muß, erfahrene Leute erfordert. Ist das Blei genügend konzentriert, so wird es ausgekellt oder ausgegossen und geht dann zum Feinbrennofen, während der Konzentrationsofen neu besetzt wird. Nach einiger Zeit wird der Boden des Herdes zu dünn und muß ausgewechselt werden. Die Haltbarkeit des wassergekühlten Herdes beträgt beim Konzentrieren 60 Tage, wenn er aus Kalkstein und Ton hergestellt ist. Ein mit Kalkstein und Ton gefüllter Herd hält für das Feinbrennen, wenn er täglich 4–5 Stunden gebraucht wird, 30 Tage, ein Zementherd für Konzentrieren und Raffinieren nur 7 Tage.

Der Betrieb beim Feinbrennen ist der gleiche wie beim Konzentrieren. Gegen Ende desselben ist natürlich die Temperatur zu steigern in dem Maße, wie die Legierung schwerer schmelzbar wird. Man gibt kleine Mengen von Knochenasche auf das Silberbad, um die letzten Glättmengen aufzusaugen. Auf einigen Werken wird auch Salpeter dem Bade zugesetzt; die gebildete Schlacke wird abgezogen.

In einem Teste $1,37 \cdot 21,097 \text{ m}$ werden in 24 Stunden bei einem Verbrauch von $1\frac{1}{2} - 2 \text{ t}$ Kohle $3,5 \text{ t}$ Reichtblei, in einem Teste $2,134 \cdot 1,219 \cdot 0,101 \text{ m}$ 6 t mit $1,5 \text{ t}$ Kohle abgetrieben. In einem Teste $0,888 \cdot 0,711 \cdot 0,127 \text{ m}$ werden $0,5 \text{ t}$ Werkblei mit 70% Silber bei einem Verbrauch von $1,5 \text{ t}$ Nußkohlen in 5 Stunden raffiniert. Der Verlust an Blei wird im allgemeinen zu 5% angegeben, der des Silbers zu 1% und der des Goldes zu 0%.

2. Gewinnung des Silbers auf dem nassen Wege.

Bei der Silbergewinnung auf nassem Wege unterscheidet man solche Prozesse, bei denen man die Verunreinigungen des Silbers aus dem silberhaltigen Material herauslöst, und solche, bei denen man das Silber aus den Fremdkörpern herauslöst. Die ersten Verfahren kommen nur dann in Betracht, wenn die Verunreinigungen aus Metallen bestehen, die sich leicht herauslösen lassen und aus ihren Lösungen auf verhältnismäßig einfachem Wege als Handelsprodukte gewonnen werden können, während man das als Schlamm zurückbleibende Silber auf trockenem Wege weiter verarbeitet. Diese Gewinnungsmethode findet Anwendung zur Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Schwarzkupfer oder aus silberhaltigem, kupferreichem Kupferstein als sog. Harzer und Freiburger Schwefelsäurelaugerei, sowie bei der Schwarzkupferelektrolyse. Diese Prozesse sind schon unter Kupfer besprochen worden (s. Bd. VII, 439).

Bei der zweiten Gruppe der nassen Silbergewinnungsprozesse, die die Prozesse umfaßt, bei welchen das Silber in Lösung gebracht wird, kann man unterscheiden einerseits die Amalgamationsprozesse, das sind diejenigen Verfahren, bei denen man das Quecksilber als Lösungsmittel verwendet, um das Silber in eine flüssige Quecksilber-Silber-Legierung überzuführen, die man dann durch einen Destillationsprozeß in die Edelmetalle und das wieder verwendbare Quecksilber scheidet, und andererseits die Prozesse, bei denen man das Silber in die Form von wässrigen Lösungen mit Hilfe verschiedener Lösungsmittel überführt.

Namentlich die an Brennstoff armen Silberländer Mexico und Südamerika sind auf diese Prozesse angewiesen. Jahrhunderte lang verwendeten sie die Amalgamationsprozesse, die in jenen Gegenden sehr weitgehend ausgebildet und vervollkommen worden sind; vereinzelt wendete man auch die Thiosulfatlaugerei an. Diese Prozesse sind sehr teuer und mit dem fortschreitenden Fallen der Silberpreise — es gilt dies für die Zeit bis zu dem Jahre 1914 — immer unrentabler geworden. Die Gruben suchten nun ihre Erze weitgehend aufzubereiten und die reichen Erze und Konzentrate nach Gegenden zu verschiffen, wo es möglich ist, auf

feurigflüssigem Wege diese Erze mit Bleierzen oder Kupfererzen auf Silber zu verwerten. Im Laufe der Zeit machte sich hierbei insofern eine Verschiebung bemerkbar, als man es bei der weiteren Ausbildung der Kupferelektrolyse für vorteilhafter hielt, das Silber dem Kupferhüttenprozeß zuzuführen, anstatt wie früher ausschließlich dem Bleihüttenprozeß. Die Schwierigkeiten stiegen für diese Länder jedoch mit den sinkenden Silberpreisen noch weiter, weil die für die nicht versandfähigen Silbererze in Anwendung stehenden Silbergewinnungsprozesse, Amalgamation und Thiosulfatlaugerei, zu unrentabel und kostspielig arbeiteten. Die Folge davon war, daß eine große Zahl von Gruben schließlich den Betrieb einstellen mußte. Hier hat nun zur rechten Zeit am Anfang dieses Jahrhunderts die Cyanidlaugerei der Silbererze eingesetzt, u. zw., wie die wachsende Anzahl der umgebauten und neugebauten Anlagen zeigt, mit großem Erfolge. Denn durch die Cyanidlaugerei gelingt es jetzt, auch ärmere Erze mit nicht allzu hohen Kosten zu verarbeiten. Das Silbererzlaugereiverfahren mit Cyankalium ist dem der Goldlaugerei nachgebildet. Man konnte dabei sehr gut Apparatur und Erfahrung der südafrikanischen und australischen Goldindustrie verwerten. Es sind aber auch schon eine Reihe spezieller Apparate für die Verarbeitung der Silbererze ausgebildet worden.

A. Die Amalgamationsverfahren.

Die Amalgamation ist von BARTOLOMÉ DE MEDINA 1557 erfunden worden und wurde bald darauf in Mexico eingeführt. 1561 führte PERO FERNANDEZ DE VELASCO die Amalgamation in Peru ein. Die Kenntnis der Amalgamation scheint MEDINA von Europa, wo sie im kleinen bekannt und vielleicht auch ausgeführt wurde, nach Amerika mitgebracht zu haben. 1590 erfand ALONSO BARBA die heiße Amalgamation, die etwa dem CAZO-Prozeß entsprochen hat. Sie wurde in Amerika wenig ausgeführt; dagegen ist sie in Europa namentlich von GELLERT ausgebildet und eingeführt worden.

Die Amalgamationsprozesse beruhen auf der großen Verwandtschaft des Quecksilbers zum Silber; Silber bildet mit Quecksilber ein Amalgam, aus welchem das Quecksilber sich durch Glühen wieder entfernen läßt. Die Theorie des Amalgamationsprozesses bedarf jedoch auch jetzt noch sehr der Aufklärung. Vor allem ist es durchaus unbekannt, welche Rolle dem Quecksilber selbst in diesem Verfahren zufällt. Es handelt sich in erster Linie um die Entscheidung der Frage, ob das Quecksilber in den Schwefelerzen, beziehentlich der verwendeten Kochsalz- oder Cyankaliumlösung, chemisch reagiert, ob es imstande ist, durch galvanische Einwirkung direkt wie andere Metalle, z. B. Zink, Silber abzuscheiden, oder ob es nur die Funktion eines Lösungsmittels für das durch die anderen anwesenden Metalle abgeschiedene Silber besitzt. Die Versuche, die unternommen wurden, um einen Einblick in die komplizierten Verhältnisse der verschiedenen Amalgamationsverfahren zu erhalten, sind keineswegs abgeschlossen. Mit der geringer werdenden Bedeutung der Amalgamationsprozesse scheint jedoch das Interesse an der Klärung der recht komplizierten Verhältnisse der verschiedenen Amalgamationsverfahren geringer geworden zu sein.

Das Silber, soweit es gediegen in den Erzen enthalten ist, verbindet sich mit dem Quecksilber direkt. Das Chlorsilber wird durch Quecksilber leicht zerlegt, indem sich Quecksilberchlorür bildet und das freigewordene Silber vom Quecksilber aufgenommen wird. Schwieriger als Chlorsilber werden Jodsilber und Bromsilber zerlegt. Schwefelsilber wird von Quecksilber langsam unter Bildung von Schwefelquecksilber zerlegt. Die Arsen- und Antimonverbindungen des Silbers

werden durch Quecksilber allein nur langsam und unvollkommen zersetzt. Demnach können in der Praxis nur diejenigen Erze, welche gediegen Silber und Chlorsilber enthalten, ohne weiteres durch Behandeln mit Quecksilber amalgamiert werden. Die Amalgamation des Schwefelquecksilbers erfolgt zu langsam, als daß man solche Erze mit Quecksilber allein im großen Maßstabe verarbeiten könnte. Die Zerlegung des Chlorsilbers und des Schwefelsilbers durch Quecksilber ist aber immer mit einem Quecksilberverlust durch die Bildung von Quecksilberchlorür, beziehentlich Schwefelquecksilber, verbunden. Die bei den Prozessen zuzuschlagenden Reagenzien werden also in 2fachem Sinne zu wirken haben, erstens in dem Sinne, die Verluste an Quecksilber, die durch die Bildung von Quecksilberchlorür und Schwefelquecksilber veranlaßt werden, herabzusetzen, indem man diese Verbindungen, soweit sie sich gebildet haben, durch Zuschläge zerlegt, beziehentlich indem man die Bildung dieser Verbindungen dadurch verhindert, daß man durch die betreffenden Zuschläge das Chlorsilber und Schwefelsilber in metallisches Silber ohne Bildung von Quecksilberchlorür beziehentlich Schwefelquecksilber überführt, und zweitens in dem Sinne, daß man durch sie die sich mit Quecksilber langsam oder gar nicht umsetzenden Silberverbindungen, wie das Schwefelsilber und die Arsen- und Antimonverbindungen des Silbers, in Chlorsilber überführt, das dann durch Quecksilber, beziehentlich Quecksilber und Zuschläge, leicht in Amalgam übergeführt wird. In dem ersteren Sinne arbeiten Zuschläge in der Form von Metallen wie Eisen, Kupfer, Blei, Zink u. s. w. Im zweiten Sinne, also auf die Überführung des Schwefelsilbers und der Arsen- und Antimonverbindungen in das Chlorid des Silbers, wirken einerseits Zuschläge, wie die Chloride des Kupfers, des Eisens u. s. w.; andererseits ist es möglich, durch die chlorierende Röstung diese Silberverbindungen in das Chlorid überzuführen. Wir haben dementsprechend bei den Amalgamationsprozessen zu unterscheiden: die Amalgamation mit Quecksilber allein als älteste Form, die Amalgamation mit Reagenzien und die Amalgamation mit vorangehender chlorierender Röstung.

Außer dem Verlust an Quecksilber auf chemischem Wege entstehen bei der Amalgamation auch noch Verluste mechanischer Natur, die veranlaßt werden durch das sog. Zerschlagen des Quecksilbers, d. h. seinen Zerfall in ein graues Pulver, dessen einzelne Teilchen sich nicht wieder zu Tropfen vereinigen, sondern beim Prozeß durch das Wasser mit fortgeführt werden, und ferner durch das Zurückbleiben von Quecksilber und Amalgamteilchen in den Amalgamationsrückständen. Das Zerschlagen ist eine Folge zu vieler Umgänge der betreffenden Zerkleinerungsapparate. Die Wiedervereinigung der einzelnen Quecksilberteilchen wird sodann auch durch erdige und tonige, sowie durch metallhaltige Körper verhindert. Schließlich kann auch noch eine unvollkommene Trennung der Teilchen von spezifisch schwereren Körpern, wie von Bleierzen u. s. w., noch die Veranlassung eines Zurückbleibens von Quecksilber in den Rückständen sein.

Als Amalgamationsprozesse sind oder waren in Anwendung:

I. Die Amalgamation mit Quecksilber allein.

II. Die Amalgamation mit Quecksilber und Reagenzien:

1. Patioprozeß, die amerikanische Haufenamalgamation; Zuschläge: Kochsalz, Kupfersulfat, Eisen aus den Hufeisen der Maultiere,

2. Cazoprozeß, CHALDRON-Prozeß, heiße Kesselamalgamation; Zuschläge: Kochsalz, Kupfer aus den verwendeten Gefäßen,

3. KRÖHNKE-Prozeß; Zuschläge: frische Lösung von Kupferchlorür in Kochsalzlauge, Zink- oder Bleiamalgam;

4. WASHOE-Prozeß, Pfannenamalgamation; Zuschläge: Kupfersulfat und Kochsalz u. zw. in untergeordnetem Maßstab, Eisen aus den Zerkleinerungsapparaten.

5. BOSS-Prozeß; Amalgamation wie WASHOE-Prozeß, jedoch unter Verwendung einer Reihe von Pfannen, welche der Trübestrom nacheinander durchfließt.

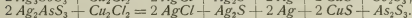
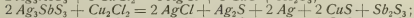
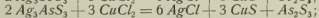
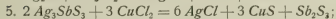
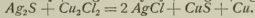
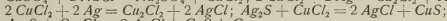
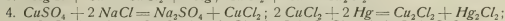
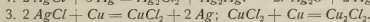
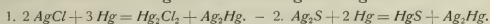
III. Die Amalgamation nach vorangegangener chlorierender Röstung:

1. Fässeramalgamation, europäische Amalgamation; Zuschlag: Eisen,

2. Pfannenamalgamation, REESE-RIVER-Prozeß; Zuschlag: Eisen,

3. Tina-Amalgamation, FRANCKE-Tina-Prozeß; Zuschlag: Kupfer aus den Gefäßen.

Die chemischen Reaktionen, die diesen Prozessen zugrunde liegen, lassen sich im wesentlichen bis zu einem gewissen Grade durch die nachfolgenden Formeln darstellen, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß die bei den einzelnen Reaktionen entstehenden Zwischenprodukte und Zwischenreaktionen nicht immer klar sind, vielmehr die Formeln vielfach nur die Ausgangs- und Endprodukte der Reaktionen zueinander in gewisse Beziehungen bringen.



Auf die Amalgamationsverfahren ausführlicher einzugehen, liegt unter den jetzigen Verhältnissen, wo die Prozesse immer mehr zugunsten des Cyänidprozesses verlassen werden, nicht nahe. Diese früher im großen angewandten Amalgamationsprozesse haben ihre Schuldigkeit getan und gewaltige Mengen Silber der Menschheit geliefert.

I. und II. Die einfachste Art der Gewinnung des Silbers auf diesem Wege ist natürlich die der sog. direkten Amalgamation, die Amalgamation mit Quecksilber allein, die für Erze angewandt werden kann, welche hauptsächlich gediegenes Silber neben geringen Mengen von Chlorsilber und Schwefelsilber führen. Auch wird dieses Verfahren in Verbindung mit anderen Arten der Amalgamation angewendet, indem man die Erze zuerst mit Quecksilber allein behandelt, um gediegenes Silber und Gold zu extrahieren, und sie darauf der Chlorierung unterwirft, um die Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen des Silbers noch gewinnbar zu machen. Diese direkte Amalgamation besteht in einem Zusammenreiben der Erze mit Quecksilber während der Zerkleinerung oder nach vorangegangener Zerkleinerung. Als Apparate hierfür kommen die Schleppmühlen, die sog. Arrastras, und die Kollermühlen, die sog. chilenischen Mühlen, sowie die Pfannen, pans, in Anwendung. Zu dieser Art von Prozessen gehört der schon 1640 von ALONZO BARBA beschriebene TINTIN-Prozeß, bei dem die Amalgamation in einem ausgehöhlten Stein unter gleichzeitiger Zerkleinerung des Erzes mit Hilfe eines eisernen Pistills stattfand und der erhaltene Erzbrei mit Wasser herausgeschwemmt wurde, und die Amalgamation in sog. Tinas, d. s. Holzbottiche, in denen Rührflügel aus Schmiedeeisen, welche auf dem Boden schleifen und die Erze in innige Berührung mit dem Quecksilber bringen, verwendet wurden.

1. Der Patioprozeß, der älteste Prozeß der Amalgamation, der in größerem Maßstab angewendet wurde, hat aus den Silbererzen Mexicos im Lauf der Jahrhunderte für 16 Milliarden Mark Silber ausgebracht. Die Veränderungen, die dieser Prozeß

im Lauf der Jahrhunderte durchgemacht hat, sind nicht gerade bedeutend gewesen. Der Prozeß ist charakterisiert durch die Chloration des Silbers auf nassem Wege mittels Kupferchlorids und die Zerlegung des Chlorsilbers durch Quecksilber bzw. Eisen vor der Verquickung. Das Silbererz wird durch Handscheidung in reiches, verschiffbares Material und ärmeres, amalgamationsfähiges Material geschieden. Das letztere wird in Zerkleinerungsapparaten, Arrastren und chilenischen Mühlen, unter Wasserzusatz sehr fein gemahlen. Der erhaltene Schlamm kommt auf den Hüttenhof, den Patio, und wird nach 24 Stunden mit 2–10 % Kochsalz versetzt. Die mehrere Male umgeschauelte Masse wird darauf auf dem Patio gleichmäßig ausgebreitet, 1–3 Tage von Maultieren tüchtig durchgetreten, und dann mit 0,5–2 % Magistral, d. s. geröstete oder verwitterte, kupferhaltige Pyrite, oder mit Kupfervitriol versetzt. Dann wird aus Segeltuchbeuteln Quecksilber auf die Masse gestreut. Die gesamte Masse wird nunmehr nochmals durch Maultiere durchgetreten, bis die Amalgamation beendet ist. Nach einem Zusatz von Quecksilber zur Aufnahme des Silberamalgams wird der Schlamm in gemauerten Gruben oder hölzernen Fässern verwaschen. Das zurückbleibende Amalgam wird in Zwillichbeuteln ausgepreßt und die dabei erhaltene Silber-Quecksilber-Legierung der Destillation unterworfen. Während beim Patioprozeß zunächst das ganze Einarbeiten von Salz u. s. w. in die Masse und das Umarbeiten mit der Hand geschah, ist erst von 1793 ab das Durchtreten der Massen durch Maultiere und Pferde eingeführt worden. Dann vergingen wieder über 100 Jahre, bis man versuchte, einen mechanischen Apparat, ähnlich einem großen Pflug mit vielen Pflugscharen, beim Durchmischen und Umarbeiten zu verwenden; das Durchtreten durch Pferde soll aber das Quecksilber besser mit den Silberteilen in Berührung gebracht haben. Als Metallzuschlag wirkt, wie sich in neuerer Zeit gezeigt hat, das Eisen der Hufeisen der Maultiere, die bei dem Prozeß außerordentlich stark angegriffen wurden. Der Patioprozeß ist kostspielig, und sein Hauptnachteil ist die geringe Goldextraktion, die man bei ihm erzielt. Er eignet sich nur für reiche und reine Erze; bei ärmeren Erzen soll die Extraktion sogar nur 40–45 % betragen haben.

2. In Südamerika ist vielfach der von ALONZO BARBA erfundene Cazoprozeß für reine und reiche Erze in Anwendung gewesen. Er wurde in Gefäßen, welche ganz oder teilweise aus Kupfer bestanden, ausgeführt. Die Reagenzien waren das Kupfer der Kessel, cazos, und ihrer Rührwerke, sowie eine kochende Lösung von Chlornatrium. Das Chlorsilber der Erze wird durch das Kupfer unter Bildung von Kupferchlorid zersetzt und das ausgeschiedene Silber vom Quecksilber amalgamiert. Das Kupferchlorid geht in Berührung mit Kupfer in Kupferchlorür über, welches von der Kochsalzlösung aufgelöst wird. Der Prozeß ist in dem Maße, wie mit dem Vordringen des Bergbaues in größere Teufen die Erze immer arsen- und antimonhaltiger wurden, durch andere Methoden der Zugutemachung verdrängt worden.

3. Der KRÖHNKE-Prozeß, der von dem deutschen Konsul KRÖHNKE in Copiapo in Chile erfunden ist, beruht auf der Anwendung einer heißen Lösung von Kupferchlorür in Kochsalz zur Zerlegung von Silberverbindungen und der Ausscheidung des Silbers durch Zink oder Blei, das KRÖHNKE in der Form von Amalgamen in Anwendung brachte. Der Vorteil des Verfahrens ist, daß die Bildung von Kupferchlorid und Eisenchlorid, die Anlaß zu Quecksilberverlusten durch die Bildung von Quecksilberchlorür geben können, vermieden ist. Auch wird die Bildung von Quecksilberchlorür durch Umsetzung des Quecksilbers mit dem Chlorsilber dadurch vermieden, daß Blei und Zink die Ausscheidung des Silbers aus dem Chlorsilber unter Bildung von Chlorblei und Chlorzink bewirken. Über die Art und den Umfang

der einzelnen Reaktionen bei diesem Prozeß sind die Ansichten der Metallhüttenleute sehr geteilt. Die Vorzüge des Verfahrens sind die Schnelligkeit, mit der man das Silber ausbringt, und die geringen Quecksilberverluste, während die hohen Anlage- und Betriebskosten als Nachteile des Verfahrens in Betracht zu ziehen sind. Das Erz wird in Zerkleinerungsapparaten zu Schlamm vermahlen und in rotierenden Fässern mit heißer Kochsalzlauge zu einem Brei verrührt, zu dem die Lösung von Kupferchlorür in Kochsalz zugesetzt wird. Nachdem man die Fässer wieder einige Zeit hat umlaufen lassen, setzt man Quecksilber und Blei- oder Zinkamalgam zu. Nun läßt man die Fässer wieder längere Zeit umlaufen, setzt Wasser zu, läßt kurze Zeit umlaufen und entleert. Das Amalgam wird in Bottichen verwaschen und dann weiter verarbeitet. Der Verbrauch an Reagenzien beträgt, bezogen auf das ausgebrachte Silber, 100 % für Kupfer, 40–55 % für Zink, beziehentlich 120–165 % für Blei, und der Verlust an Silber beträgt nur bis 6,5 %, der an Quecksilber 20–60 %. Ein Nachteil des Prozesses ist es, daß das erhaltene Amalgam nicht sehr rein ist; namentlich enthält es nicht unerhebliche Mengen an Kupfer, die jedoch durch eine Behandlung des Amalgams mit Kupfersulfatlösung wieder in Lösung gebracht werden können:

$$\text{CuSO}_4 + \text{Cu} + 2 \text{NaCl} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4.$$

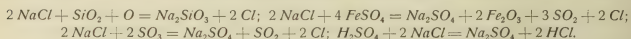
4. Die in den Fünfzigerjahren in Nevada eingeführte Pfannenamalgamation oder der WASHOE-Prozeß ist im Lauf der letzten Jahrzehnte ebenfalls unlohrend geworden und daher nahezu völlig verschwunden. Das Erz wurde in Pochwerken zerkleinert und in Pfannen weiter verarbeitet. Diese bestehen aus runden, konischen, eisernen Gefäßen mit vertikaler Welle, an der Läufer mit eisernen Schuhen befestigt sind. Die Schuhe schleifen auf dem Boden der Pfannen und zerreiben das Erzmehl zu feinem Schlamm, dem man Quecksilber zusetzt. Darauf wird das Mahlen mit etwas gehobenen Läufern fortgesetzt, und schließlich werden Schlamm und Amalgam durch geeignete Waschprozesse getrennt. Als Reagenzien wirken Eisen und Quecksilber in erster Linie, dagegen Kupfersulfat und Kochsalz in untergeordnetem Maße, die nur erforderlichenfalls zugesetzt werden. Das Eisen gelangt teils schon beim Pochen der Erze aus den Pochschuhen in die Masse, teils wird es durch die Pfannen und ihre Rührwerke geliefert.

5. Boss-Prozeß und Kombinationsprozeß. Der WASHOE-Prozeß hat in einigen Fällen Abänderungen erfahren, indem man einerseits die Amalgamation mit einer Aufbereitung, Kombinationsprozeß, verband, und andererseits, indem man den Prozeß nicht in einer einzigen Pfanne ausführte, sondern indem man die Trübe eine Reihe von Pfannen nacheinander durchlaufen ließ (Boss-Prozeß). Die Aufbereitung wird zwischen das Pochen des Erzes und die Amalgamation eingeschaltet; sie wird auf Herden ausgeführt, um die Sulfide, Concentrates, Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Schwefelkies, die durch Verbleien, chlorierende Röstung und Amalgamation u. s. w. namentlich auf einen Goldgehalt zugute gemacht werden, von den Rückständen, den Tailings, die der Amalgamation zugeführt werden, zu trennen. Sind die Erze goldhaltig, so amalgamiert man schon in den Pochtrögen und auf den amalgamierten Kupferplatten und führt dann den Waschprozeß zur Trennung der Konzentrate und der Tailings aus.

III. Bei der Amalgamation unter Anwendung von Reagenzien nach vorangegangener chlorierender Röstung führt man zunächst durch eine chlorierende Röstung der Erze mit Kochsalz sämtliches Silber des Erzes in Chlorsilber über, das man dann bei dem eigentlichen Amalgamationsprozeß durch Kupfer oder Eisen zerlegt, worauf man das Silber durch Quecksilber als Amalgam bindet. Die chlorierende Röstung wird in Flammöfen ausgeführt, während die Zerlegung des Chlor-

silbers und die Amalgamation des Silbers in Amalgamierapparaten, wie Fässern, Pfannen, Tinas u. s. w., stattfindet.

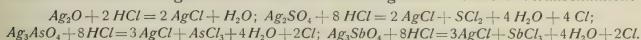
Die chlorierende Röstung geschieht durch Zusatz von Kochsalz zu dem im Röstofen befindlichen Röstgut. Die Umsetzungen finden nur bei höherer Temperatur statt und gelangen erst dann zu kräftiger Wirkung, wenn das freigemachte Chlor entweder als Element oder als Wasserstoffverbindung in gasförmigen Zustand übergegangen ist. Die chlorierende Wirkung des Kochsalzes selbst ist stets nur von untergeordneter Bedeutung. Elementares Chlor kann bei der Röstung auf viererlei Weise entstehen: Kieselsäure zerlegt das Kochsalz bei heller Rotglut unter Bildung von Natriumsilicat. Durch Umsetzung der bei der oxydierenden Röstung gebildeten Metallsulfate mit Kochsalz bildet sich neben Schwermetallchloriden zum Teil freies Chlor. Die primär gebildeten Chloride der Schwermetalle gehen unter Abscheidung freien Chlors in niedere Chloride oder auch Oxyde über, wenn die Temperatur im Röstofen steigt. Das bei der oxydierenden Röstung entstehende Schwefeldioxyd wird im Kontakt mit Metalloxyden und den Ofenwänden zu Schwefelsäureanhydrid oxydiert, und dieses setzt sich mit Kochsalz zu Sulfat und freiem Chlor um. Salzsäure bildet sich bei der chlorierenden Röstung durch Einwirkung des aus den Erzen stammenden oder absichtlich zugeführten Wasserdampfes auf die heißen Röstgase.



Die Anwesenheit von Schwefelsäure in freier oder gebundener Form ist somit einer der wichtigsten Faktoren, um den Chlorgehalt des Kochsalzes zur Wirkung zu bringen. Will man demnach nicht zu dem gelegentlich in Anwendung gebrachten Mittel greifen, dem Erz Schwefelsäure oder Sulfat zuzusetzen, was stets umständlich und kostspielig bleibt, so wird der Chlorierung eine oxydierende Röstung der in ihm enthaltenen Sulfide vorangehen müssen. Von den gewöhnlich vorkommenden Sulfiden kommen für die Sulfatbildung nur die von Eisen und Kupfer in Frage, da nur die Sulfate dieser beiden Metalle sich bei den für die chlorierende Röstung günstigen Temperaturen leicht zersetzen. Im allgemeinen sind daher nur solche Silbererze chlorierend zu rösten, die größere Mengen von Schwefelkies oder Kupferkies enthalten, es sei denn, daß man in der Lage ist, sich zu angemessenen Preisen geeignete Zuschlagserze zu verschaffen. Bei der chlorierenden Röstung, die sich nicht streng in eine Oxydations- und Chlorierungsperiode scheiden läßt, verhalten sich die Metalle und ihre Sulfide sehr verschieden. Gold und Silber bilden zunächst Chloride, die sich bei hohen Temperaturen wieder zerlegen. Schwefelkupfer wird teils zu Kupferoxydul und Kupferoxyd, teils zu Kupfersulfat oxydiert; das letztere zerlegt sich leicht bei höherer Temperatur; das freiwerdende Schwefelsäureanhydrid trägt sehr zur Zerlegung des Kochsalzes bei. Während der Chlorierungsperiode geht das Kupfer zum Teil in Kupferchlorid, zum Teil in Kupferchlorür über. Diese beiden Verbindungen dringen im geschmolzenen Zustande in das Innere der Erzteile ein und wirken hier kräftig chlorierend. Bei höherer Temperatur sind sie flüchtig. Eisendisulfid kann sich bei mäßig hoher Temperatur mit Chlor, Eisenoxydulsulfat und Eisenoxydsulfat mit Kochsalz unter Entwicklung von flüchtigem Chlorschwefel zersetzen, wobei sich Eisenchlorürverbindungen bilden. Diese Vorgänge finden aber nur bei mangelhaftem Luftzutritt statt; bei kräftig oxydierender Röstung überwiegen die Oxyde und Sulfate und während der Chlorierung die Chloride des Eisens. Letztere bilden nun die Hauptfaktoren für die Chlorierung anderer Metalle, so daß die Anwesenheit von Schwefelkies im Erz vielfach die Vor-

bedingung eines guten Silberausbringens ist. Bleiglanz wird zu Oxyd und Sulfat umgewandelt, die beide für das Verfahren nicht in Betracht kommen; bei mangelndem Luftzutritt kann sich Bleichlorid bilden, das wegen seiner Löslichkeit und seiner Flüchtigkeit in hohen Temperaturen unerwünscht ist. Schwefelzink verhält sich ähnlich wie Schwefelblei; nur gibt Zinkchlorid in noch höherem Maße als Bleichlorid durch seine Flüchtigkeit zu Silberverlusten Veranlassung. Arsen und Antimon wirken schädlich durch Mitreißen von Silber bei ihrer Verflüchtigung und durch Chlorverbrauch zur Bildung ihrer flüchtigen Chloride. Arsen kann bis zu 50 % des Silbergehalts des Erzes bei der oxydierenden Röstung in Silberarseniat überführen. Die Verluste an Edelmetallen durch Verflüchtigung sind übrigens an sich gering, wenn nicht die aufgezählten leichtflüchtigen Bestandteile sie mitreißen. Vorsichtige Führung des Prozesses bei reichlicher Luftzufuhr und nicht zu hoher Steigerung der Temperatur halten diese Verluste in erträglichen Grenzen. Von den Gangarten sind Quarz und Silicate ohne Einfluß; bei sehr hohen Temperaturen findet die erwähnte Umsetzung der Kieselsäure mit Kochsalz statt. Kalk wirkt in geringen Mengen durch Bindung von überschüssiger Schwefelsäure günstig. Die Menge des Zusatzes an Kochsalz beim Rösten muß bei jedem Erz durch Versuche festgestellt werden. Darüber, ob die Röstung besser verläuft, wenn man das Salz gleich bei der Zerkleinerung des Erzes oder erst nach Schluß der Oxydationsperiode zusetzt, kann man sich nur durch sorgfältige Versuche Klarheit verschaffen. Die Mischung des Erzes mit dem Kochsalz erfolgt natürlich am gründlichsten, wenn das Salz bei der Zerkleinerung zugesetzt wird; bei vielen Erzen zeigt es sich aber, daß die Chlorierung günstiger verläuft, wenn man es erst nach der oxydierenden Röstung zugibt.

Die Einwirkung des Chlors bzw. der Chlorwasserstoffsäure auf die verschiedenen Silberverbindungen wird durch die nachfolgenden Formeln veranschaulicht:



Das Rösten geschieht in Herdflämmöfen, in rotierenden Zylindern und in Schachtöfen. Rösten man in Flämmöfen, so kann man 3 einzelne Perioden bei dem Prozeß unterscheiden, das Anrösten, das Abschwefeln und das Gutrösten. In dieser Weise ist früher in Freiberg verfahren worden, und nach diesem Beispiel ist das Verfahren vielfach in andere Betriebe übertragen worden. Man röstete in Freiberg Silbererze mit 0,05–0,26 % Silber und 22–26 % Schwefel unter Zusatz von 10 % Kochsalz chlorierend. Beim Anrösten muß die Beschickung fleißig durchgekräht und die Röstung so geführt werden, daß die Massen nach 2 Stunden in Rotglut kommen. Es tritt dann die Periode des Abschwefelns ein; die Schwefelverbindungen verbrennen zu Schwefeldioxyd und Metalloxyden. Ein Schüren der Feuerung ist jetzt nicht mehr nötig; die Masse wird von selbst rotglühend. Es bilden sich bereits Chloride. Nach weiteren 2 Stunden nimmt die Entwicklung der schwefligen Säure ab, die Masse wird dunkelrotglühend. Man schürt nun wieder die Feuerung, und es beginnt jetzt die Hauptentwicklung des Chlors. Diesen dritten Teil des Prozesses darf man jedoch nicht bis zum Aufhören der Chlorentwicklung fortsetzen, da sonst Chloride verflüchtigt werden, sondern man bricht den Prozeß ab, wenn er im vollsten Gange ist. Man stürzt dann das Erz in größeren Haufen auf die Hüttensohle oder in besondere Vorratsgruben, wo die Chlorierung unter Wärmeentwicklung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur zu Ende geht. Außer den Fortschaufelungsofen und den Herdflämmöfen mit mechanischer Krählung wie den Öfen von O'HARRA und ROPP (Bd. II, 604) sind auch Zylinderöfen nach BRÜCKNER (Bd. II, 182) und nach HOWELL und WHITE in Anwendung. STETEFELDT'S

Schüttofen, der für die Chlorierung von Golderzen in Anwendung steht, läßt sich nur in Ausnahmefällen bei schwefelarmen Silbererzen ohne Bleiglanz und Zinkblende verwenden. Die Silberverluste werden bei den Herdöfen zu 4–5%, bei Zylinderöfen zu 8%, beim STETEFELDT-Ofen zu 9% angegeben.

Die Amalgamation der chlorierend gerösteten Erze wurde zuerst nach dem Muster des Cazoprozesses im heißen Zustande in kupfernen Kesseln von v. BORN 1746 in Schemnitz vorgenommen. Von GELLERT wurde der Kessel durch hölzerne Fässer ersetzt und das Kupfer oder Eisen in Stücken zugesetzt. Die erste und größte Amalgamieranstalt mit rotierenden Fässern (Fässeramalgamation) wurde im Jahre 1790 auf der Halsbrückener Hütte bei Freiberg in Sachsen in Betrieb genommen und bis zum Jahre 1857 in Betrieb erhalten. Von hier aus ist das Verfahren auf viele andere Hüttenwerke übertragen worden. In Europa ist diese Amalgamation jedoch im Lauf der Zeiten durch Schmelzprozesse und andere Prozesse auf nassem Wege, in Amerika durch die Pfannenamalgamation verdrängt worden. Die gerösteten Erze wurden bei der europäischen Amalgamation zuerst eine Zeit lang mit Eisenstücken und Wasser behandelt. Durch das Wasser wird das noch vorhandene unzersetzte Kochsalz in Lösung gebracht. Das Silber geht in Chlorid über und wird durch Eisen ausgefällt; Eisenchlorid und Kupferchlorid werden zu Eisenchlorür und Kupferchlorür reduziert, wodurch die Quecksilberverluste durch Bildung von Quecksilberchlorür vermieden werden. Das Quecksilber, das einige Stunden später zugesetzt wird, amalgamiert das Silber. Das Amalgam wird durch Verwaschen der Rückstände von diesen getrennt. Die Pfannenamalgamation, der REESE-RIVER-Prozeß, arbeitet mit Pfannen von der nämlichen Einrichtung und Größe, wie sie beim WASHOE-Prozeß verwendet werden, von dem sie sich nur durch die Verwendung chlorierten Erzes unterscheidet. Die Tina-Amalgamation, welche von dem deutschen Konsul FRANCKE in Bolivien eingeführt wurde, beruht auf chemischen Vorgängen, die ähnlich denen bei der Fässeramalgamation und bei dem Cazoprozesse sind. Die gerösteten Erze werden in Holzgefäßen, sog. Tinas, mit kupfernen Böden, in welchen sich Läufer mit kupfernen Schuhen bewegen, amalgamiert.

Das Silberamalgam, das man durch einen der angegebenen Prozesse gewonnen hat, muß nun in Quecksilber, das zum Prozeß zurückgeht, und in Silber getrennt werden, das seinerseits vom Gold geschieden oder, wenn es goldfrei ist, raffiniert werden muß. Diese Trennung erfolgt durch ein Ausglühen des Amalgams, das in geschlossenen Gefäßen in der Gestalt von Glocken, von stehenden und liegenden Zylindern und von Retorten ausgeführt wird. Am besten haben sich liegende Zylinder bewährt, die heute noch allgemein angewendet werden.

Der Apparat mit Glocke, wie er in Freiberg früher angewendet wurde, bestand aus einer in einem Schacht aufgestellten gußeisernen Glocke, unter der sich ein mit Wasser gefülltes Gefäß, welches ein zweites kleineres Gefäß enthält, befindet. Auf dem Boden desselben ist eine mit einer Fußplatte versehene Stange aufgestellt, auf welche Teller zur Aufnahme des Amalgams aufgeschoben werden. Der Raum zwischen der Glocke und den Seitenwandungen des Ofenschachts wird mit Holzkohle gefüllt. Das beim Erhitzen der Glocke aus dem Amalgam ausgetriebene Quecksilber kondensiert sich in dem mit Wasser gefüllten Gefäß, während das Silber auf dem Teller zurückbleibt.

Der Glühofen mit liegender zylindrischer Retorte besteht aus einer gußeisernen Retorte von 0,30–0,35 *m* Durchmesser und 1,2–1,5 *m* Länge, bei einer Wandstärke von 0,04 *m*. An der Vorderseite wird sie durch eine gußeiserne Platte verschlossen, welche durch eine besondere Öffnung in den Ofen eingesetzt wird.

An der Hinterseite verjüngt sie sich auf 0,06 *m* Durchmesser und ist sie mit einem Rohr zum Abführen der Quecksilberdämpfe verbunden, durch das sie einem mit Wasser gefüllten Kasten zugeführt werden. Die Retorte liegt innerhalb des Ofens; sie ruht in ihrem hinteren Teil auf dem Mauerwerk des Ofens und mit dem vorderen Teil auf einem gußeisernen Träger. Der Einsatz in die Retorte schwankt je nach ihrer Größe zwischen 0,25 und 1 *t*. Die Zeit des Ausglühens beträgt je nach der Größe des Einsatzes 5—10 Stunden.

B. Die Gewinnung des Silbers durch Überführung in die Form wässriger Lösungen.

Die zweite Art der nassen Silberprozesse besteht in der Gewinnung des Silbers durch Überführung in lösliche Verbindungen, Lösen derselben, Niederschlagen des Silbers aus ihnen mit Hilfe geeigneter Fällungsmittel und der Verarbeitung des Niederschlags auf reines Silber. Diese Gruppe der Gewinnungsverfahren des Silbers umfaßt folgende Prozesse:

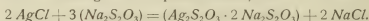
1. PATERA-Prozeß; Lösungsmittel für Chlorsilber: Natriumthiosulfat;
2. KISS-Prozeß; Lösungsmittel für Chlorsilber: Calciumthiosulfat;
3. RUSSEL-Prozeß; Lösungsmittel für Silber, welches als Metall oder Schwefelverbindung in den Erzen bei Prozeß 1 und 2 zurückbleibt: Natriumkupferthiosulfat.
4. AUGUSTIN-Prozeß; Lösungsmittel für Chlorsilber: Kochsalzlösung;
5. ZIERVOGEL-Prozeß; Lösungsmittel für Silbersulfat: heißes Wasser;
6. Cyanidprozeß; Lösungsmittel für Silber und Schwefelsilber: Cyankalium und Cyannatrium.

1—3. Eine große Bedeutung für die Gewinnung des Silbers in bestimmten Gegenden und für bestimmte Erze hat die Thiosulfatlaugerei, der PATERA-, der KISS- und der RUSSEL-Prozeß, u. zw. namentlich der erste der genannten 3 Prozesse, bis vor kurzem infolge ihrer großen Anpassungsfähigkeit und ihrer leichten Durchführbarkeit gehabt. Für jene Silbergegenden, deren Erzeugnisse nicht auf feurig-flüssigem Wege verarbeitet werden können, weil sie zu arm an Blei und Kupfer sind, um sie für sich zu verschmelzen, oder an Silber zu arm sind, um sie an Blei- oder Kupferhütten versenden zu können, kommen diese Gewinnungsverfahren in Betracht, und sie sind der Amalgamation vorzuziehen, wenn die Erze einfache und zusammengesetzte Schwefelverbindungen des Silbers enthalten und zu reich an Blei und Zink sind, um der Amalgamation mit Vorteil unterworfen werden zu können.

Die chemischen Grundlagen des Prozesses sind die Überführung des Silbergehalts der Erze in die Form von Chlorsilber durch chlorierende Röstung, Lösung des Chlorsilbers in Natrium- oder Calciumthiosulfatlösungen verschiedener Zusammensetzung und Wiederabscheidung des Silbers aus diesen Lösungen als Schwefelsilber mit Hilfe von Natriumsulfid oder Calciumsulfid. Der RUSSEL-Prozeß dient als Hilfsprozeß zur Nachlaugung der Rückstände dieser Laugeprozesse mit Natriumkupferthiosulfat, um das nicht chlorierte Silber, welches als Metall oder Schwefelverbindung in den Erzen zurückgeblieben ist, in Lösung zu bringen und zu gewinnen. Die Anwendung der thioschwefelsauren Salze zum Extrahieren von Chlorsilber ist schon 1848 von HAUCH und PERCY vorgeschlagen worden. PATERA machte zu Joachimsthal im Jahre 1854 die ersten Versuche in größerem Maßstab mit thioschwefelsaurem Natrium und mit der Fällung des Silbers aus der Lösung durch Schwefelnatrium. Kiss brachte im Jahre 1860 zu Schmöllnitz die billigeren Calciumsalze in Anwendung. Während diese Prozesse in Europa wenig in Anwen-

dung kamen, haben sie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika und in Mexico eine weitgehende Verwendung gefunden, aber dort nach Ausgestaltung des Cyanidprozesses in seiner Anwendung für Silbererze diesem wieder Platz machen müssen. 1874 wurde die Thiosulfatlaugerei von RUSSEL zu Metrose in Californien eingeführt. An der Weiterausgestaltung der Thiosulfatlaugerei hat namentlich O. HOFMANN, der seine langjährigen Erfahrungen auf diesem Spezialgebiet in seinem Buch „Hydrometallurgy of Silver“ niedergelegt hat, große Verdienste. Von ihm ist die Thiosulfatlaugerei namentlich in Californien, Nevada und Arizona zur Einführung gebracht worden.

100 Gew.-Tl Wasser lösen 162 Gew.-Tl $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ bei 16°. Dieses in Wasser gelöste Salz löst Silberchlorid unter Bildung von komplexen Salzen, z. B.

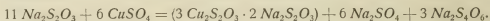


Die Salze, die so entstehen, sind $2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$; sie werden kurz als Trisalz, beziehentlich als Bisalz bezeichnet. Das erstere ist in Wasser leicht löslich, wogegen das Bisalz schwer löslich ist. Das Trisalz entsteht, wenn beim Prozeß genügend $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vorhanden ist; ist verhältnismäßig viel Chlorsilber vorhanden, so entsteht das Bisalz, so daß das Chlorsilber nur unvollständig in Lösung geht: $2 \text{Trisalz} + 2 \text{AgCl} = 3 \text{Bisalz} + 2 \text{NaCl}$. Man muß also immer dafür sorgen, daß genügend viel Natriumthiosulfat bei der Laugerei vorhanden ist. Es löst nach RUSSEL 1 Tl. krystallisiertes Natriumthiosulfat 0,4 Tl. frisch gefälltes Chlorsilber oder 0,3 Tl. metallisches Silber. Ebenso werden Gold, Kupfer und Blei von dem Natriumthiosulfat gelöst. Aus den Doppelsalzen kann das Silber durch metallisches Kupfer, Chloride oder Carbonate nicht gefällt werden, weil diese selbst wie auch metallisches Silber in der Lauge löslich sind, wohl aber durch Sulfide. Aus der Lösung fällt man mit Hilfe von Natriumsulfid das Silber als Schwefelsilber nach der Gleichung $(\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) + \text{Na}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + 3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dabei ist naturgemäß der Zusatz eines Überschusses von Schwefelnatrium zu vermeiden, um das regenerierte Natriumthiosulfat wieder verwenden zu können. Einen kleinen Überschuß von Schwefelnatrium kann man aus der Natriumthiosulfatlösung durch Zusatz von etwas Silberlösung wieder beseitigen.

Während der PATERA-Prozeß mit Natriumthiosulfat und Schwefelnatrium arbeitet, verwendete KISS bei dem nach ihm benannten Prozeß Calciumthiosulfat und Calciumsulfid. Durch eine Kombination des PATERA-Prozesses mit dem KISS-Prozeß hat man die Thiosulfatlaugerei in der Weise umgeändert, daß man zwar mit Natriumthiosulfat löst, aber mit Calciumsulfid fällt. Diese Kombination hat den Vorteil, daß in der Lösung vorhandene Schwefelsäure wieder durch Bildung von Calciumsulfat unschädlich gemacht wird; $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaS} = \text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$.

Der KISS-Prozeß ist in seiner Ausführung ganz parallel zu dem PATERA-Prozeß ausgestaltet worden.

Für den RUSSEL-Prozeß, eine Ergänzung des PATERA-Prozesses, verwendet man als Lösungsmittel Natriumkupferthiosulfat. Es sind mehrere Arten dieses Doppelsalzes bekannt.

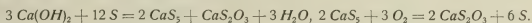


Dieses Salz, $3 \text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, das LENZsche Salz, ist in einem Überschuß von Natriumthiosulfat löslich, und die erhaltene Lösung löst auch metallisches Silber sowie die Sulfosalze des Silbers. Man nennt diese Lösung $(3 \text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ die Standard-extra-solution im Gegensatz zur gewöhnlichen Lösung des Natriumthiosulfats. Die Lösung ist wenig beständig, namentlich in Gegenwart von Säuren und Alkalien.

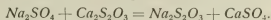
Die Thiosulfatlaugerei kann auf alle Erze angewendet werden, die wenig Kalk, Blei und auch nicht viel Kupfer enthalten. Der Kalk vermindert die Löslichkeit sämtlicher vorhandener Silberverbindungen, indem er die Neigung zur Bildung von Doppelsalzen abschwächt. Das Blei geht mit dem Silber in Lösung und verunreinigt später den Sulfidniederschlag. Ist es mit Ätzkalk zusammen vorhanden, so wird es als Hydroxyd gefällt und schließt als solches Chlorsilber ein, welches dadurch der Laugung entzogen wird. Kupfer wird gelöst und verbraucht so Thiosulfatlaugung, beziehentlich verunreinigt den Niederschlag; es hat aber als Kupfernatriumthiosulfat

wiederum lösende Eigenschaft und wirkt überdies beim Auswaschen der gerösteten Erze mit Wasser chlorierend. Die Vorteile des Prozesses sind die vorzügliche Lösung des Chlorsilbers durch das Thiosulfat und dadurch geringe Ausgaben für Reagenzien. Sodann ist der Prozeß nicht so absolut abhängig von der chlorierenden Röstung, indem die Thiosulfate auch metallisches Silber, Silberoxyd sowie Silberarseniat und -antimoniat auflösen. Schließlich wird auch etwa vorhandenes Gold, wenn es nur in geringen Mengen vorhanden ist, aufgelöst. Nachteilig sind bei der Thiosulfatlauge die stark schädigenden Einflüsse von Kalk, Blei und kaustischen Alkalien, die umständliche Behandlung des Sulfidniederschlags und die nicht sehr weitgehende Extraktion. Der Prozeß hat sich für geeignete Erze gut bewährt; er ist in seiner reinen Form aber nur beschränkt anwendbar. Das Ausbringen schwankt zwischen 70 und 85 %. Die Auslaugung der chlorierend gerösteten Erze erfolgt in 2 Absätzen. Zunächst werden durch Wasser alle darin löslichen Salze entfernt, dann wird mit Thiosulfatlösung das Chlorsilber ausgezogen. Das Vorlaugen muß mit reichlichen Wassermengen möglichst schnell erfolgen, da sich hierbei infolge des Gehalts des Röstguts an unzersetztem Kochsalz stets eine mehr oder minder gesättigte Sole bildet. Je heißer und konzentrierter die Sole ist, desto mehr Chlorsilber wird sie auflösen. Aus der Waschlauge wird das Silber durch starke Verdünnung mit kaltem Wasser wiedergewonnen, u. zw. sehr vorteilhaft in der Weise, daß man das Wasser zur Vorlaugung zunächst von unten in das Röstgut eindringen läßt, bis es das Erz überströmt, dann reichlich kaltes Wasser zugibt und schließlich die verdünnte Vorlauge unten wieder abzapft. Der größte Teil Chlorsilber wird hierbei wieder ausgefällt und bleibt beim Durchfiltrieren im Röstgut zurück. Der Rest kann aus der verdünnten Lauge durch Kalkmilch, Schwefelcalcium u. s. w. ausgefällt werden.

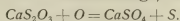
Der Kiss-Prozeß hat durch die Verwendung des Calciumthiosulfats an Stelle des Natriumthiosulfats als Lösungsmittel den Vorteil der leichten Darstellung der Reagenzien, wenn Kalk vorhanden ist:



Man hat in entlegenen Gegenden nur Schwefel nötig, was den Prozeß billig macht. Ferner wird eine Anhäufung von Natriumsulfat in der Lauge vermieden, da dieses durch Zersetzung erhaltene Salz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S}$ sich mit Calciumthiosulfat umsetzt, wobei sich Gips ausscheidet.



Aber gerade die Abscheidung von Gips bedingt den wichtigsten Nachteil des Prozesses, das sind die Verunreinigung des Silberniederschlags durch Schwefel und Gips und die Unbeständigkeit der Thiosulfatlauge, die sich rasch zersetzt



Es sind größere Anlagen als beim PATERA-Prozeß notwendig, und der abgeschiedene Gips ist beim Filtrieren überaus lästig. Diese Nachteile scheinen die Vorteile, obwohl diese pekuniärer Natur sind, doch zu überwiegen; denn man hat fast überall den PATERA-Prozeß vorgezogen. HOFMANN empfiehlt die oben erwähnte Kombination.

Die Stärke der verwendeten Thiosulfatlauge braucht nicht über $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ % zu gehen, da die schwachen Laugen ebenso rasch das Chlorsilber lösen wie starke, wenn man nur dafür sorgt, daß das Röstgut schnell mit großen Laugenmengen in Berührung kommt. HOFMANN ist durch diese Beobachtung zur Ausbildung der Gerinnenlaugung geführt worden, die er auf mehreren Werken mit gutem Erfolg eingeführt hat. Er streut das Erz in einen fließenden Laugestrom ein, so daß das Erz sofort durchnetzt wird, was ein großer Vorteil ist.

Da sich in der Thiosulfatlaugung auch die Chloride des Bleies und des Kupfers lösen und mit Calciumsulfid ebenfalls gefällt werden, so wird der bei der Fällung erhaltene Silbersulfidschlamm durch diese Materialien verunreinigt, was jedoch seine Weiterverarbeitung nicht ungünstig beeinflusst. Der Silberschlamm wird in Filterpressen abgepreßt, mit heißem Wasser ausgewaschen und in Flammöfen abgeröstet. Ein Teil des Kupfers läßt sich bei entsprechender Führung der Röstung als Sulfat auswaschen und gewinnen. Der gereinigte Silberschlamm kann dann am einfachsten durch Eintränken in ein Bleibad im deutschen Treibofen zugute gemacht werden. Deshalb werden diese Schlämme verpackt und an Bleihütten versandt. Die Extralösung des RUSSEL-Prozesses wird meist nur zum Nachlaugen benutzt. Sie greift besonders metallisches Silber, Schwefelsilber, Silberarseniat und Silberantimoniat an. Die Auflösungsvorgänge sind nicht genau bekannt; es bilden sich Natriumsilberthiosulfat und Kupfersulfid bzw. Hydrat von Kupferoxydul. Vor der Fällung mit Natriumsulfid wird das Blei mittels Natriumcarbonats als Carbonat gefällt. Der Silberniederschlag, der hauptsächlich Silber, Kupfersulfür und Schwefel enthält, wird auf Silber und Kupfersulfat verarbeitet. Der RUSSEL-Prozeß kann auf alle Erze angewendet werden, die dem PATERA-Prozeß entsprechen; nur wirkt ein größerer Kupfergehalt hier nicht störend. Auch die schädigende Wirkung des Kalkes kann umgangen werden, indem die Extralösung zuerst angewendet wird. Die Vorteile des Prozesses sind: eine unvollständige chlorierende Röstung genügt, da unzersetztes Silbersalz und metallisches Silber gelöst werden; das Ausbringen an Silber ist größer als beim PATERA-Prozeß; der Prozeß ist besser zu verwenden auf Erze, die Kalk enthalten, und die schädigende Wirkung der immer vorhandenen kaustischen Alkalien wird umgangen. Die Nachteile des Verfahrens sind die Mehrkosten an Reagenzien; die Regenerierung der Laugen ist nicht möglich, und der Prozeß erfordert eine kompliziertere Anlage und schwierigere Behandlung. Es hat sich in der Praxis nun gezeigt, daß der RUSSEL-Prozeß die Hoffnung nicht erfüllt hat, die man in ihn setzte.

In der oben angegebenen Form hat die Thiosulfatlaugerei mit Natriumthiosulfat im großen Anwendung gefunden, während der RUSSEL- und der KISS-Prozeß infolge ihrer schweren Durchführbarkeit wenig benutzt werden. Für goldhaltige Erze empfehlen sich bei der Thiosulfatlaugerei 2 Wege. Entweder führt man die chlorierende Röstung und die Thiosulfatlaugerei in der beschriebenen Weise durch, wäscht dann das Röstgut mit Wasser nach und gewinnt das zurückgebliebene Gold nach PLATTNER durch Behandlung mit Chlor und Laugen mit Wasser, oder man greift zur Cyankaliumlaugerei. Für den Cyanidprozeß eignen sich die Erze jedoch nur dann, wenn sie das Silber als Metall, Chlorsilber, Bromsilber oder Schwefelsilber enthalten und wenn sie nicht allzuviel fremde Sulfide führen, da diese zum Teil gleichfalls in Cyankalium gelöst werden und dann unreine Laugen liefern.

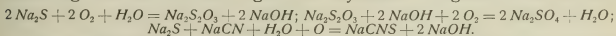
4. Der AUGUSTIN-Prozeß beruht auf der Bildung von Chlorsilber durch chlorierende Röstung, auf der nachfolgenden Lösung des Chlorsilbers in *konz.* Kochsalzlösung als Doppelsalz $AgCl \cdot NaCl$ und dem schließlichen Ausfällen des Silbers durch Kupfer. Der Prozeß wurde vom Hüttenmeister AUGUSTIN in Mansfeld 1840 erfunden; er ist aber fast überall durch andere Prozesse verdrängt worden, da die Lösungsfähigkeit des Kochsalzes für das Chlorsilber nur gering ist und dementsprechend mit großen Mengen von Lösungsmittel gearbeitet werden muß.

5. Der ZIERVOGEL-Prozeß beruht auf der Löslichkeit des durch sulfatisierende Röstung erzeugten Silbersulfats in Wasser bzw. verdünnter Schwefelsäure. Er ist seit 1841 auf der Gottesbelohnungshütte bei Hettstedt für die Gewinnung des Silbers aus den Mansfelder Kupfersteinen in Anwendung (s. Bd. VIII, 411, 412).

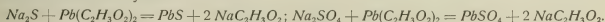
6. Die ersten Versuche, die Cyankaliumlaugerei für die Verarbeitung der Silbererze in Mexico einzuführen, sind von der CHAS. BUTTERS COMPANY im Jahre 1902 gemacht worden. Im Jahre 1905 ging sie dazu über, die erste Anlage für 150 t Durchsatz täglich zu errichten, die später vergrößert worden ist. Der Versuch war von Erfolg begleitet, und bald fand der Cyanidprozeß immer mehr Eingang für die Verarbeitung von Silbererzen. Er nimmt stetig an Ausbreitung zu, und seine Entwicklung ist noch keineswegs abgeschlossen. Man ist auch dazu übergegangen, altes Haldenmaterial mit Cyankalium zu laugen und selbst reiche Konzentrate durch Laugerei zu entsilbern. Man arbeitete anfangs mit ziemlich *konz.* Lösungen und erzielte ein Silberausbringen von 80—85 %. Die Erze wurden zunächst vor dem Laugen im Flammofen chlorierend geröstet. Später erkannte man jedoch, daß es einer chlorierenden Röstung nicht bedarf, wenn das Silber als Schwefelsilber im Erz enthalten ist.

Die Hauptreaktion bei der Behandlung der Silbererze mit Cyankalium ist folgende: $Ag_2S + 4 NaCN = 2 NaAg(CN)_2 + Na_2S$.

Es handelt sich also bei der Silberlaugerei nicht um die Auflösung des Metalls wie bei der Goldlaugerei, sondern um die Lösung von Sulfid. Sobald eine gewisse Menge Silber in der Cyanlösung nach dieser Gleichung in Lösung gegangen ist, erreicht der Lösungsvorgang einen Stillstand, und es tritt ein Gleichgewichtszustand ein. Der Zeitpunkt hierfür hängt von der Menge des löslichen Sulfids in der Lösung ab, mag es Silbersulfid oder ein anderes Sulfid sein. Auch die Menge des in der Lösung vorhandenen freien Cyanids spielt hierbei eine Rolle. Nach den Untersuchungen von CALDECOTT ist die Menge des Silbers, welches als Doppelcyanid in Lösung gehen kann, ungefähr der vorhandenen Menge freien Cyanids entsprechend. Die Einführung von löslichem Sulfid, z. B. durch Zusatz von freiem Alkali in eine silberhaltige Cyanidlösung, hat die Ausfällung von bereits gelöstem Silber zur Folge, weshalb nur Spuren von Natriumsulfid in der Arbeitslauge sein dürfen. Das zuerst entstehende lösliche Alkalisulfid geht aber durch die Einwirkung von Sauerstoff, von Oxydationsmitteln oder von Bleisalzen in eine andere Verbindung über. Mit Luft allein geht die Oxydation in folgender Weise vor sich:

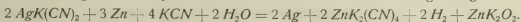


Dabei wird also kein Cyanid verbraucht; es bildet sich Natriumthiosulfat, welches selbst wieder ein Lösemittel für Silbersalze ist. Zugeseetzte Bleisalze zerstören zwar die löslichen Sulfide, verbrauchen aber auch wirksames Cyanid:

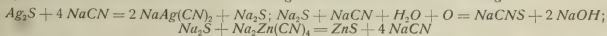


In der Praxis können also auch größere Mengen Silber des Erzes durch sekundäre Reaktionen gelöst werden, u. zw. durch die angegebene Umwandlung des zuerst gebildeten Alkalisulfides in andere Verbindungen, wie Natriumthiosulfat, Rhodannatrium u. s. w. Diese Reaktionen absorbieren alle Sauerstoff, woraus sich der Wert einer starken Zuführung von Luft bei dem Laugeprozeß erklärt. Da nach der obigen Gleichung Silber nahezu sein eigenes Gewicht an Cyankalium zu seiner Lösung erfordert, so spielt die Regeneration der Cyanlauge für die Silbergewinnung eine größere Rolle als bei der Goldlaugerei.

Aus der Lösung des Silbercyanides wird das Silber durch Zink niedergeschlagen:



HOLT hat einige Versuche gemacht, um zu sehen, wie sich verschiedene Silbermaterialien gegen Cyankalium verhalten. Am leichtesten gehen Halogenverbindungen in Lösung, dann folgt gediegenes Silber in durchlüfteter Lauge; Schwefelsilber verlangt die Entfernung löslichen Sulfides durch Bleisalze oder Oxydationsmittel. Bei Gegenwart von Bleisalzen bildet sich sofort Schwefelsilber und das entsprechende lösliche Natriumsalz. Das Gleichgewicht der chemischen Gleichungen



wird durch Zusatz von Bleisalzen gestört, indem das schwerlösliche Schwefelblei ausfällt. Sehr wahrscheinlich geht nach HOLT das Schwefelblei bei kräftiger Durchlüftung der Lauge in Bleisulfat über.

CLENNELL untersuchte die Wirkung der verschiedenen Bleisalze; sie wirken alle, lösliche und unlösliche, gleich gut; nur das Tartrat ist nicht so günstig. In bezug auf die Menge des Bleizusatzes zeigt es sich, daß dieser stets bis zu einer gewissen Grenze auf die Ausbeute steigend wirkt, darüber hinaus aber die Extraktion herabdrückt. Die absolute Menge des Zusatzes zur Erreichung des Optimums ist je nach dem Erz verschieden. Bei Zusatz von Bleisalz bildet sich nach CLENNELL zuerst anscheinend ein basisches Bleicyanid, welches sich teilweise im Cyankaliumüberschuß löst. Der Cyanverbrauch durch den Bleizusatz ist ziemlich erheblich. Deshalb ist der Bleigehalt der Erze zu berücksichtigen, da sich auch Bleicarbonat auflöst; durch Alkalicarbonat oder Bicarbonat kann man den Überschuß an Blei ausfällen.

Die Cyanidlaugerei für Silbererze wollte anfangs nicht recht glücken. Erst als man gefunden hatte, daß die Silbererze einer sehr viel feineren Zerkleinerung und längeren Laugezeit bedürfen als die Golderze, führte sich der Prozeß in der Praxis ein. Die Silberlaugerei mit Cyankalium wurde der Goldlaugerei nachgebildet. Man konnte dabei sehr gut Apparatur und Erfahrung der südafrikanischen und australischen Goldindustrie verwenden. Es ist aber im Lauf der Zeit auch eine Reihe spezieller Apparate für die Silbergewinnung mit Hilfe des Cyankaliums ausgebildet worden.

Der Cyanidprozeß kann auf Erze angewendet werden, die wenig Sulfide der Schwermetalle enthalten; andernfalls müssen diese zuerst abgetrennt und für sich verarbeitet werden. Das Silber muß als Metall, Chlorsilber oder Schwefelsilber vorhanden sein. Die Erze sollen nicht zu reich an Silber sein, da sonst die Extraktion nicht genügend weitgehend ist. Am besten eignen sich quarzige, auch Kalk enthaltende Dürrerze mit wenig Sulfiden und einem Silbergehalt von 0,05–0,08 % *Ag*. Die Vorteile des Verfahrens sind die außerordentliche Billigkeit des Prozesses, die es möglich macht, sogar Erze unter 0,03 % *Ag* wirtschaftlich zu laugen, das hohe Ausbringen an Silber – bis zu 92 % – und die weitgehende Entarmung des Erzes – durchschnittlich bleiben in dem Erz 0,0085 % Silber, als Minimum werden sogar 0,005 % *Ag* angegeben. Seine Nachteile sind die beschränkte Anwendbarkeit, der Umstand, daß sich der Prozeß nur für ärmere Erze eignet, und die Notwendigkeit weitgehender Zerkleinerung und Aufbereitung und schließlich die komplizierte Apparatur. Die Ausscheidung der Konzentrate durch Aufbereitung hat den Zweck, die Bestandteile, welche die Cyanidlösung zerstören, zu beseitigen und einen Teil des Metallinhalts so zu konzentrieren, daß er an eine Schmelzhütte verschickt werden kann. Scheidet man diese Bestandteile nicht aus, so muß die Laugezeit entsprechend verlängert werden. Verschiedentlich sind auch die ausgeschiedenen Konzentrate zu Schlamm verarbeitet und für sich gelaugt worden. Die ersten Cyanlaugereien in Mexico basierten also auf denselben Grundlagen, die damals auch bei der Goldextraktion in Transvaal gebräuchlich waren, die also nicht auf der vollständigen Vermahlung der Erze zu Schlämmen beruhte. Nachdem die mit den Rohrmühlen in Westaustralien und Transvaal erzielten Ergebnisse für die Vermahlung der Golderze zu Schlamm bekannt geworden waren, wurden auch die Rohrmühlen in Mexico eingeführt, und man ging zu der Vermahlung von Silbererzen zu feinstem Schlamm über. Die Ergebnisse waren sehr günstig. Man konnte in kurzer Zeit große Gehalte an Edelmetall aus den Erzen herausziehen, ohne daß man vorher das Erzklein der Konzentration unterwerfen mußte. So verschwand der oben angegebene Nachteil des Prozesses, die Notwendigkeit der Aufbereitung.

Die außerordentliche Wichtigkeit der Durchlüftung bei der Cyanidlaugerei, die bei der Silberlaugerei eine größere Rolle als bei der Goldlaugerei spielt, ist bald erkannt worden, und deshalb haben sich auch namentlich in Mexico für die Auslaugung der Silbererze andere Laugungs- und Durchlüftungseinrichtungen ausgebildet, als die Goldlaugerei vorher benutzte. Der wichtigste Apparat in dieser

Beziehung ist der Pachuca-Turm (Bd. VI, 323, Abb. 186), ein hoher Eisenblechzylinder mit konischem Boden und einem weiten, fast bis zum Boden reichenden Zentralrohr, in das unten Preßluft eingeführt wird, wodurch der mit Cyankaliumlösung vermischte feine Erzschlamm in fortwährendem Umlauf gehalten wird. Der gleiche Grundgedanke der Durchmischung liegt auch dem Parral-Tank (Bd. VI, 323, Abb. 187) zugrunde, der weniger hoch ist, dafür aber einen größeren Durchmesser und 4 Rohre, die mit Preßluft bedient werden können, besitzt. Diese Türme sind auch von der Goldlaugerei übernommen worden. Um die Zeitverluste für die Unterbrechung durch Füllen und Entleeren der Pachuca-Tanks zu vermeiden, hat man in letzter Zeit durch Verbindung mehrerer Laugegefäße und durch Überläufe eine kontinuierliche Laugerei herzustellen versucht.

Zum Ausfällen des Silbers aus den Laugen führt sich mehr und mehr Zinkstaub an Stelle der Zinkschnitzel ein. Auf mexicanischen Silbergruben braucht man nach MERRILL 1,2–1,5 Tl. Zinkspäne auf 1 Tl. Silberniederschlag, und das Schmelzgut ist bis 700‰ fein. Bei der Zinkstaubfällung braucht man nur 0,93–1,2 Tl., und der Niederschlag ist 730–870‰ fein und gibt nach dem Einschmelzen ein Metall von 950–1000‰ fein.

Der Betrieb bei einer älteren Anlage (auf der Hacienda de San Francisco, Pachuca, Mexico), auf der analog wie bei dem älteren Goldcyanidprozeß verfahren wurde, wird durch die nachfolgenden Angaben gekennzeichnet: Das Erz pocht man mit 0,025%iger Cyankaliumlösung mit Stempeln durch ein Fünzigmaschensieb, wobei man in 24 Stunden 3,3 t Erz durchsetzt. Aus der Trübe scheidet man auf WILFLEY-Herden und FRUE-Vanners 2½% Konzentrate aus, in denen etwa 50% des im Erz enthaltenen Silbers angereichert sind. Die Tailings trennt man in Sande (45,8%) und Schlämme (51,7%). Man laugt die Sande durch eine 14tägige Perkolations, die Schlämme durch Agitation. Die erste Behandlung der Schlämme dauert 24 Stunden; dann läßt man 6 Stunden lang absetzen und zieht 90 cm hoch Lösung ab. Dann füllt man wieder auf, setzt Kalk und Bleiacetat zu, läßt ½ Stunde absetzen und zieht 50 cm hoch Lösung ab. Dann laugt man noch 6mal in derselben Weise und mischt 2mal. Schließlich pumpt man die Masse in Setzbottiche, läßt möglichst lange sich absetzen und dekantiert. Die Masse enthält dann noch 70% Feuchtigkeit. Die Sandbehandlung benötigt 7 t 0,35%iger Cyankaliumlösung, 1,4 t 0,10%iger Cyankaliumlösung und 0,7 t Waschwasser für 1 t Erz. Die Schlammverarbeitung erfordert 6,4 t 0,10%iger Cyankaliumlösung. Die Ausbeute beträgt 87%.

Diese Anlage wurde 1906 umgebaut, und der Betrieb wird in folgender Weise weiter geführt: Das Erz wird in Steinbrechern vorgebrochen und dann mit Stempeln durch ein Zwanzigmaschensieb gepocht. Eine 0,25%ige Cyankaliumlösung spült das Erz als dicke Trübe – 2 t Lösung auf 1 t Erz – heraus und führt sie den WILFLEY-Herden zu. Die Abgänge dieser werden durch Sandpumpen auf Spitzluten gehoben, von wo die überfließenden Schlämme nach den Pachuca-Rührbottichen gehen. Der untere Ablauf der Spitzluten geht nach den Verdickungstrichtern für die Rohrmühlen. Der Überlauf dieser Verdickungstrichter geht zu den Spitzluten zurück, während der untere Unterlauf derselben mit ungefähr 50% Feuchtigkeit den Rohrmühlen zugeführt wird. Die von den Rohrmühlen kommende Trübe geht nach den Verdickungstrichtern zurück, deren Überlauf, wie angegeben, zu den Spitzluten zurückkommt, während der untere Ablauf wieder zu den Rohrmühlen geht. Aus dem Überlauf der Spitzluten werden die Schlämme in Pachuca-Bottichen gesammelt. Der Überlauf dieser Bottiche läuft durch eine Reihe von Absetzbottichen, deren Schlamm nach den Rührbottichen zurückkommt, während die Flüssigkeit der Absetzbottiche zu der Batterie zurückgepumpt wird. Die zu ruhende Trübe enthält, so weit als möglich, 2 Tl. Lösung auf 1 Tl. trockene Schlämme. Vor dem Rühren werden Bleiacetat und so viel Cyankalium zugegeben, daß die Lösung 0,45% Cyankalium enthält. Die Schlämme werden 48 Stunden lang gerührt und kommen dann in die Bottiche für die Filtration in den BUTTERS-Filtern. Die in etwa 1 Stunde in diesen gebildeten Kuchen werden 30 Minuten lang mit schwacher Cyankaliumlösung und 10 Minuten lang mit Wasser gewaschen. Die Filtrate gehen durch Kiesfilterbottiche zu den Zinkkästen. Der Niederschlag wird durch eine Filterpresse von der Lösung befreit, und teilweise durch darauf gesetzten Luftdruck getrocknet. Das vollständige Trocknen des Silberniederschlags geschieht dann in Pfannen. Das erschmolzene Metall besitzt einen Feingehalt von 950. Die Extraktion beträgt 90% bei einem Gehalt des Erzes von 0,07–0,10% Silber und 0,00035–0,00050% Gold. Die Anlage verarbeitet wöchentlich 500 t Erz bei einem Kraftverbrauch von 200 PS für die Zerkleinerung und von 75 PS für die Cyanidlaugerei.

Das Beispiel einer Anlage mit Cyanidprozeß in Nevada ist folgendes, u. zw. der Betrieb der Hütte der MONTANA-TONOPAH MINING CO.: Das Erz besteht in gold- und silberhaltigem Sulfid; die Gangmasse ist in der Hauptsache Quarz. Das Erz wird in Brechern vorzerkleinert und in einer 0,13%igen Cyankaliumlösung verpocht durch ein Zwanzigmaschensieb. Der Brei gelangt dann auf Spitzkästen. Die Gröbe aus diesen wird auf WILFLEY-Herden verarbeitet. Der Schlamm und der feine Sandüberlauf vereinigen sich mit dem Hauptstrom von der Konzentration, um in DORR-Klassierungsapparate gehoben zu werden. Der Brei von diesen Apparaten mit ungefähr 45% Wasser wird in Rohrmühlen weiter vermahlen. Von diesen kommt der verdünnte Brei wieder auf Spitzkästen, deren

unterer Ablauf in die Rohrmühlen zurückgeht, während der Überlauf mit dem Strom von dem unteren Ende der DORR-Klassierungsapparate in 2 andere Spitzkästen gelangt, in denen er eingedickt wird, ehe er der zweiten Konzentration auf FRUE-Vannern zugeführt wird. Die Konzentrate der WILFLEY-Herde und FRUE-Vannern werden getrocknet und an Schmelzhütten verkauft. In der Cyanidanlage wird der Brei, welcher bei der Eintragung in die Cyanidbottiche 6 Tl. Cyanidlösung auf 1 Tl. Erz enthält, durch eine Reihe von Dekantierungen auf die für die Rührarbeit geeignete Konsistenz gebracht und darauf in Rührbottiche gepumpt und dort verrührt unter Zusatz von 0,03% vom Gewicht des Erzes an Bleiacetat. Die Lösung enthält 0,2% Cyankalium. Von da gelangt der Brei in BUTTERS-Filter. Die Lauge von diesen kommt in eine Rahmenfilterpresse und schließlich in die Fällkästen. Die Fällung erfolgt mit Zinkstaub, und der Niederschlag wird von der Lösung in MERRILL-Pressen getrennt. Die Lösung geht in den Betrieb zurück. Der Niederschlag wird an Schmelzhütten verkauft.

Die nassen Silbergewinnungsprozesse sind in sehr verschiedenen Kombinationen in dem Silberbezirk von Cobalt im Staate Ontario, Canada, in Anwendung. Es handelt sich hier um die Verarbeitung komplexer Silber- und Nickellarsenide. Man unterscheidet 3 Sorten Erz. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

I	II	III
4,51	2,88	. % SiO_2
2,34	2,80	7,00% Fe
9,05	10,00	3,00% CaO
1,42	0,87	15,00% Al_2O_3
6,22	7,13	. % MgO
6,62	8,78	. % Ni
7,11	8,42	. % Co
29,38	34,48	0,50% As
4786,10	2014,00	71,27 <i>Unz. Ag p. t.</i>

Die Erze sind alle hart und fest, und nicht leicht zu zerkleinern. Wenn sie außerordentlich fein zerkleinert sind bis zu dem Punkte, daß sie durch ein 200-Maschen-Sieb gehen, so ist das Erz körnig und hat die Eigenschaft, sich rasch zu setzen. Die Bildung von eigentlichem Schlamm, leichtem, flockigem Material, ist ziemlich selten. Dagegen eignet sich das Erz sehr gut für einen Konzentrationsbetrieb. Das Silber kommt in schweren Mineralien vor, welche einen großen Teil ihres Silberinhalts auf den Konzentrationsapparaten hergeben. Trotzdem enthalten die Tailings

der Konzentration genügend Silber, daß sie eine Extraktion durch den Cyanidprozeß lohnen. Die Cyanidlaugerei wenden die NIPISSING, die BUFFALO, die DOMINION und die O'BRIEN Co. an. Von diesen bereiten die 3 letzten Werke die Erze auf und behandeln nur die Abgänge mit Cyankalium, während die NIPISSING-Anlage nach Durchführung einer Handscheidung zur Abtrennung des reichen Erzes das ärmere Erz vollständig durch Cyankalium extrahiert. Zur Zerkleinerung dienen hauptsächlich Pochstempel, zur Feinvermahlung Rohrmühlen und chilenische Mühlen. Die Agitation erfolgt in Pachuca-Türmen, beziehentlich in Parral-Tanks. Man benötigt 0,3–0,6% Cyankalium vom Gewicht des Erzes mit 0,06–0,10% Silber. Die Extraktion beträgt 80–90%. Man fällt mit Zinkstaub. Man verwendet BUTTERS-Filter zur Filtration der Rückstände und MERRILL-Pressen zum Sammeln der Niederschläge. Das reiche Erz wird auf der NIPISSING-Anlage auf 20 Maschen zerkleinert und mit Quecksilber und einer 5%igen Cyankaliumlösung in Rohrmühlen vermahlen. Das metallische Silber wird dabei freigelegt, vom Quecksilber aufgenommen und letzteres durch die Cyanidlauge in aktivem Zustand erhalten. Die Quecksilberverluste sollen sehr gering sein. Man trennt Amalgam und Trübe und laugt die Abgänge. Der Verarbeitungsprozeß des Abgangs besteht in einem Zerkleinern, Verpochen zu Schlamm, Entschwefeln in der Rohrmühle, Eindicken des Schlammes, Cyanidlaugerei und Fällen des Silbers mit Aluminiumstaub. Die Extraktion beträgt 93%; das Silber ist 997–999% fein. Bemerkenswert bei diesem Verfahren ist die Entschwefelung in der Rohrmühle. Man bringt den Erzbrei in Berührung mit metallischem Aluminium und einer Ätznatronlösung, wodurch die komplexen Silbersalze aufgespalten werden und Silber in Schwammform reduziert wird. Man erhält bei der folgenden Cyanidlaugerei besseres Ausbringen und braucht nur etwa $\frac{1}{3}$ der Lauzeit. Man ist auf dem Werk zur Fällung des Silbers mittels Aluminiums übergegangen, weil sich gewisse Schwierigkeiten bei der Wirksamkeit der wiederholt verwendeten Cyanidlösung nach der Fällung mittels Zinks bei der Anreicherung desselben und bei der gleichzeitigen Anwesenheit gewisser Erzbestandteile ergaben, indem die Wirksamkeit der Laugen abnahm.

C. Die Gewinnung des Silbers auf elektrometallurgischem Wege.

Die Scheidung von silberhaltigen Legierungen, wie Kupfer-Silber-, Blei-Silber- und Gold-Silber-Legierungen, ist unter Kupfer (Bd. VII, 459), bzw. Blei (Bd. II, 638) bzw. Gold (Bd. VI, 348) besprochen worden; die der Zink-Silber-Legierung ist wieder aufgegeben worden. Erze wurden bis jetzt auf elektrometallurgischem Weg nicht verarbeitet.

Verwendung. Das Silber findet eine weitgehende Verwendung im Kunstgewerbe und in der Industrie. Ein großer Teil wird zu Schmucksachen, Uhren, massiven und plattierten Geräten verarbeitet. Der bei weitem größere Teil des Silbers dient aber zu Münzzwecken. Mehr als die Hälfte der Welterzeugung wird alljährlich für Währungszwecke verwendet. Hierzu eignet sich das Silber neben dem Golde ganz besonders wegen seiner Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit; auch sind Silbermünzen ebenso wie Goldmünzen der Zerstörung weniger unterworfen als Münzen aus anderen Metallen. Wegen seiner Weichheit verwendet man selten reines Silber, sondern legiert es mit Kupfer, welche Legierungen härter als Silber und doch

für die Herstellung von Münzen und Geräten ausreichend geschmeidig sind. Silber dient weiter als Zusatz zum Gold und als Baumaterial für gewisse chemische Apparate, wie Kühler, Helmaufsätze, Destillierblasen (Bd. III, 80; V, 81). Außer durch Plattieren werden metallene Gegenstände, namentlich solche aus Kupfer, Messing und Neusilber, vielfach mit Silber überzogen, was auf trockenem oder nassem Wege durch Anreiben, durch Versilberung im Feuer oder durch galvanische Versilberung (Bd. V, 649) geschehen kann. Groß ist die Zahl der Legierungen des Silbers (s. d.) mit Metallen, die man für die verschiedensten Zwecke herstellt. Das Silber findet in weitgehendem Maße Verwendung zur Darstellung von Silbersalzen und Silberpräparaten, so namentlich zur Darstellung von Silbernitrat und anderen Salzen, für photographische und medizinische Zwecke. Über die Herstellung von kolloidalem Silber s. Bd. VII, 140.

Wirtschaftliches. Die Edelmetalle Gold und Silber dienen schon seit den ältesten Zeiten als Wertmesser, aber allmählich sind die meisten Staaten zur Goldwährung übergegangen, so daß die Silberausprägungen immer mehr zur Einstellung kamen. Dieser Übergang zur Goldwährung hat mehr als die Überproduktion an Silber stark drückend auf den Wert des Silbers eingewirkt, so daß der Silberpreis namentlich seit 1870 beständig gesunken ist und das Wertverhältnis zwischen Silber und Gold sich immer mehr verschoben hat. Seit 1870 waren namentlich folgende Ereignisse von besonderem Einfluß auf den Silberpreis:

1871 Deutschland nimmt Goldwährung an und unterbricht die Silberausprägung.
 1873 Die Vereinigten Staaten unterbrechen die Ausmünzung von Silberdollars.
 1874 Skandinavien geht zur Goldwährung über.
 1874 Die Lateinische Union beschränkt die Silberausprägung.
 1875 Holland nimmt Goldwährung an.
 1876 Belgien, Frankreich, Spanien, Rußland beschränken Silberausprägung.
 1878 Die Vereinigten Staaten prägen wieder Silberdollars.
 1879 Deutschland unterbricht die Silberverkäufe.
 1883 Stillstand der Goldproduktion.

1885 Neue Münzverträge der Lateinischen Union.
 1889 Schnelles Ansteigen der Silberproduktion.
 1890 Silberankäufe der Vereinigten Staaten.
 1891 Vermehrung der Goldbestände in den grossen Banken von Europa.
 1892 Münzreform in Österreich-Ungarn.
 1893 Schließung der indischen Münzstätten. Aufhebung der SHERMAN-Bill.
 1894 Zollabgabe von 5% auf das nach Indien eingeführte Silber.
 1895 Münzkrisis in den Vereinigten Staaten.
 1897 Einführung der Goldwährung in Japan.
 1902 Silberverkäufe von China zur Deckung der Kriegsschulden.

Preise des Silbers für 1 kg in M. und Wertverhältnis von Silber zu Gold:

	1 kg Silber M.	Silber: Gold		1 kg Silber M.	Silber: Gold		1 kg Silber M.	Silber: Gold
1493—1520	260	1: 10,75	1741—1750	189	1: 14,98	1841—1845	177,31	1: 15,85
1521—1544	248	1: 11,25	1751—1760	193	1: 14,56	1846—1850	177,85	1: 15,81
1545—1560	247	1: 11,30	1761—1770	190,5	1: 14,81	1851—1855	182,33	1: 15,42
1561—1580	243	1: 11,50	1771—1780	191,8	1: 14,64	1856—1860	183,66	1: 15,30
1581—1600	236	1: 11,80	1781—1790	190,3	1: 14,76	1861—1865	181,78	1: 15,36
1601—1620	228	1: 12,25	1791—1800	182,1	1: 15,42	1866—1870	180,68	1: 15,55
1621—1640	199	1: 14,00	1801—1805	181,39	1: 15,47	1871—1875	175,82	1: 15,98
1641—1660	192	1: 14,50	1806—1810	177,91	1: 15,55	1876—1880	155,94	1: 17,88
1661—1680	186	1: 15,00	1811—1815	179,72	1: 15,64	1881—1885	151,24	1: 18,64
1681—1700	186	1: 14,97	1816—1820	182,70	1: 15,34	1886—1890	133,09	1: 21,16
1701—1710	184	1: 15,27	1821—1825	177,67	1: 15,82	1891—1895	106,68	1: 27,05
1711—1720	185,5	1: 15,15	1826—1830	178,06	1: 15,79	1896—1900	83,68	1: 33,29
1721—1730	186,3	1: 15,09	1831—1835	178,06	1: 15,78			
1731—1740	186,5	1: 15,07	1836—1840	178,59	1: 15,73			

Wesentlich haben sich die Verhältnisse bezüglich des Silberpreises durch den Weltkrieg verändert; das andauernde Ansteigen des Londoner Silberkurses während der Kriegszeit bis auf seinen jetzigen hohen Stand, der seit dem Jahre 1874 nicht mehr erreicht worden ist, ist auf das Zusammenwirken verschiedener Ursachen zurückzuführen, in der Hauptsache wohl auf die in allen Ländern sich zeigende Vermehrung der nichtmetallischen Zahlungsmittel und die dadurch hervorgerufene Umgestaltung des Geldwerts. Die Hauptaufnahmeländer für die Produktion an Silber waren von jeher Indien und der ferne Osten. Während des Krieges ist die Einfuhr aus diesen Ländern ungemein angewachsen; außerdem sind die Preise für alle eingeführten Güter äußerst stark gestiegen, so daß die Nachfrage nach Silber, welches zur Deckung nach dem Orient geführt wird, ebenfalls steigen und den Preis in die Höhe treiben mußte. Dazu kam, daß die Weltproduktion des Silbers während der

Kriegsjahre ohne Unterbrechung beträchtlich abgenommen hat, u. zw. stellt sich der Durchschnittsausfall der letzten 5—6 Jahre auf ungefähr 40 Millionen oz im Jahre, wie aus den folgenden Zahlen ersichtlich ist:

1913 224 Millionen oz	1915 184 Millionen oz	1917 167 Millionen oz
1914 171 " "	1916 162 " "	1918 183 " "

Der Rückgang in der Silberproduktion ist vor allen Dingen auf die unruhige politische Lage in Mexico zurückzuführen, wo infolge der Revolution die Silbererzeugung eine bedeutende Veränderung erfuhr; augenblicklich haben sich die Aussichten allerdings etwas gebessert, aber es wird noch eine gewisse Zeit dauern, bis sich die mexikanische Bergbauindustrie wieder vollkommen erholt haben wird. Daß diese Umstände auf die Preisgestaltung des Silbers einen nachhaltigen Einfluß ausüben mußten, liegt klar auf der Hand. Vor dem Krieg galt 27 d per oz als Durchschnittswert des Silbers. Bei Ausbruch des Krieges sank am Ende des Jahres 1914 der Preis um 4 d per oz unter die Juni-Notierung desselben Jahres. Die Preise der letzten Jahre zeigt die folgende Zusammenstellung:

	Höchstnotierung	Mindestnotierung	Schwankung	Durchschnittliche
		Pence per standard oz		Notierung
1914	27 ³ / ₄	22 ¹ / ₂	5 ⁵ / ₈	25 ⁵ / ₁₆
1915	27 ¹ / ₄	22 ⁵ / ₁₆	4 ¹⁵ / ₁₆	23 ¹¹ / ₁₆
1916	37 ¹ / ₈	26 ¹¹ / ₁₆	10 ⁷ / ₁₆	31 ⁵ / ₁₆
1917	55	35 ¹ / ₁₆	19 ⁵ / ₁₆	40 ⁷ / ₈
1918	49 ¹ / ₂	42 ¹ / ₂	7	47 ⁹ / ₁₆
1919	76 ¹ / ₂	48 ¹ / ₁₆	28 ⁷ / ₁₆	57
1920	85	51	34	61 ⁹ / ₁₆

Die Silberproduktion einzelner Länder ist seit 1493 bekannt.

Zusammenstellung über die Produktion von Rohsilber¹ (Hüttenproduktion).
Silber (Reinmetall) in metrischen t.

	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912
Großbritannien	283,9	321,5	385,0	446,7	532,9	486,4	528,1	623,2	619,8	536,1	499,3	395,1
Deutschland	403,8	430,6	396,3	389,8	399,8	393,4	387,0	407,2	400,6	420,0	476,0	537,9
Belgien	167,0	212,0	228,0	250,0	200,0	171,2	177,0	225,8	271,3	264,7	252,7	280,0
Spanien und Portugal ..	95,0	97,0	113,0	117,4	92,8	100,0	100,0	165,0	153,6	134,9	117,6	130,0
Frankreich ..	77,5	64,4	60,0	57,0	56,8	50,1	47,0	61,0	63,7	53,0	47,0	47,0
Österreich-Ungarn ..	62,8	62,6	59,1	55,4	53,5	54,0	49,1	46,9	50,5	63,1	61,2	58,9
Italien	32,5	29,5	24,4	24,7	20,1	20,4	19,8	21,3	20,5	14,2	12,1	14,4
Norwegen ..	5,7	6,2	6,2	7,5	7,5	5,3	7,0	7,0	8,3	7,2	7,6	8,0
Rußland	5,1	5,2	5,0	5,4	3,9	3,7	5,0	4,2	4,1	4,9	5,0	5,0
Türkei	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Schweden ..	1,7	1,4	1,0	0,7	0,6	0,7	1,0	0,6	0,5	—	1,2	0,9
Europa	1136,5	1231,9	1279,5	1356,1	1369,4	1286,7	1322,5	1563,7	1594,4	1499,6	1481,2	1478,7
Ver. Staaten v. Amerika	3088,0	3185,0	3032,8	3061,5	3089,6	3555,1	3555,1	3669,8	3877,8	3891,9	4073,0	4059,1
Mexico	750,0	900,0	860,0	650,0	740,0	820,0	800,0	980,0	1010,4	1055,6	1062,2	1159,2
Zentral- und Südamerika	250,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
Canada	—	—	17,2	17,2	20,0	20,0	20,0	347,3	442,9	509,2	593,4	546,5
Amerika	4088,0	4285,0	4127,2	3900,0	4021,5	4129,6	4575,1	5197,1	5531,1	5656,7	5929,6	5974,8
Asien	59,0	57,6	58,6	61,9	75,0	101,0	91,2	96,9	127,9	141,6	138,1	148,9
Australien ..	180,0	208,0	182,0	200,0	158,6	133,0	124,4	145,9	83,2	129,1	136,4	143,0
Gesamtproduktion	5463,5	5782,5	5647,3	5518,0	5624,5	5751,3	6113,2	7003,6	7336,6	7427,0	7685,3	7745,4
Wert der Produktion in 1000 M..			411600	429800	461200	514700	544700	504500	514500	541100	558500	641700

¹ Nach Angaben der METALLGESELLSCHAFT, Frankfurt a. M.

Silberproduktion aus eigenen Erzen 1493–1918 (in kg):

Jahre	Deutschland	Österreich-Ungarn	Rußland	Ubriges Europa	Mexico	Peru	Bolivia	Chile	Vereinigte Staaten	Andere Länder	W e i t
1493—1520	308 000	672 000	—	336 000	—	—	—	—	—	1 400	1 317 400
1521—1544	360 000	768 000	—	288 000	82 000	327 000	—	—	—	1 200	1 826 200
1545—1560	310 400	480 000	—	208 000	204 000	768 000	2 930 500	—	—	800	4 937 700
1561—1580	300 000	470 000	—	200 000	1 004 000	920 000	5 086 700	—	—	1 000	5 930 600
1581—1600	286 000	340 000	—	200 000	1 486 000	920 000	3 086 700	—	—	1 000	8 319 700
1601—1620	208 000	220 000	—	160 000	1 624 000	2 068 000	4 118 400	—	—	1 000	8 399 400
1621—1640	20	160 000	—	260 000	1 764 000	2 068 000	3 443 000	—	—	1 000	7 816 000
1641—1660	130 000	160 000	—	220 000	1 904 000	2 068 000	2 010 000	—	—	1 000	7 267 000
1661—1680	140 000	200 000	—	200 000	2 042 000	2 068 000	1 838 800	—	—	1 000	6 661 000
1681—1700	228 000	200 000	—	180 000	2 204 000	2 068 000	981 200	—	—	1 000	6 739 800
1701—1720	306 700	200 000	—	160 000	3 276 000	2 068 000	805 600	—	—	1 000	6 992 900
1721—1740	504 000	250 000	—	170 000	4 615 000	2 068 050	1 163 600	—	—	1 000	8 493 600
1741—1760	422 900	480 000	158 900	200 000	6 020 000	2 068 000	1 675 000	—	—	1 000	10 544 400
1761—1780	362 000	480 000	402 000	220 000	7 328 000	2 432 000	1 690 700	—	—	1 000	12 950 000
1781—1800	20 478 000	520 000	407 200	180 000	11 249 000	2 568 000	1 690 700	—	—	1 000	17 403 900
1801—1810	209 100	295 000	201 500	90 000	5 538 000	1 513 000	905 000	—	—	500	8 882 100
1811—1820	236 800	250 000	227 700	90 000	3 120 000	880 000	493 000	—	—	500	5 348 000
1821—1830	282 400	210 000	232 600	110 000	2 648 400	580 000	423 000	—	—	1 500	4 547 400
1831—1840	297 600	200 400	206 100	3 309 900	3 309 900	900 000	610 000	—	—	1 500	5 885 500
1841—1850	360 000	306 000	195 150	450 000	4 203 100	1 080 000	600 000	—	—	12 000	7 716 250
1851—1855	244 791	175 000	85 780	360 000	2 239 000	385 000	330 000	—	41 500	17 500	4 348 071
1856—1860	312 541	158 500	86 910	650 000	2 399 000	330 000	366 000	—	31 000	44 995 1	5 449 951
1861—1865	341 040	182 500	86 160	605 000	2 365 000	375 000	350 000	—	1 505 000	20 000	5 425 300
1866—1870	445 620	199 985	81 460	610 000	2 604 500	350 000	459 000	—	870 000	17 500	6 613 065
1871—1875	715 384	192 750	57 480	1 075 000	3 009 000	350 000	1 112 500	—	2 824 000	17 500	9 703 614
1876—1880	818 569	240 180	44 334	550 000	3 315 992	289 770	1 260 124	—	5 882 000	150 000	13 102 215
1881—1885	1 104 519	248 597	45 756	800 000	4 035 964	231 476	1 515 879	—	5 676 200	489 000	15 017 822
1886—1890	813 800	261 431	58 476	850 000	5 241 007	381 238	1 140 116	—	7 186 308	956 200	17 731

Der Hauptproduzent an Silber in Erzen ist heute Mexico, an zweiter Stelle kommen die Vereinigten Staaten von Amerika, es folgen an dritter Stelle Canada, an vierter Stelle Mittel- und Südamerika, an fünfter Australien. Die Vereinigten Staaten haben sich in den 3 letzten Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts zum größten Silberproduzenten aufgeschwungen; sie wurden aber am Anfang dieses Jahrhunderts von Mexico, das von den Vereinigten Staaten nach 1870 in der Silberproduktion übertroffen worden war, wieder überholt. Canada tritt seit 1903 als Silberproduzent auf, und seine Produktion, die fortwährend im Steigen begriffen ist, hat es, während es 1903 noch an siebenter Stelle stand, 1905 an die vierte Stelle und 1908 an die dritte Stelle gebracht. Die Produktion von Mittel- und Südamerika, die früher an dritter Stelle stand, ist am Anfang dieses Jahrhunderts ziemlich gefallen, aber seit 1906 wieder ständig im Steigen begriffen. Australien lieferte seit 1885 Silbererze, deren Silbergehalt seit 1891 zwischen 300 000 und 650 000 kg ständig wechselnd hin und herschwankt. Die Produktion Deutschlands, die Jahrhunderte lang von größter Bedeutung war, ist immer mehr und mehr zurückgegangen. Früher lieferten die Freiburger Gruben und der Oberharz die Hauptmenge an Silbererzen; heute liefert das Mansfelder Bergwerk die Hauptmenge an Silber aus einheimischen Erzen.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei der hüttenmännischen Produktion an Silber. Hier stehen die Vereinigten Staaten an erster Stelle, ihnen folgen Mexico an zweiter Stelle, Großbritannien an dritter, Deutschland an vierter, Mittel- und Südamerika an fünfter Stelle. Deutschland und Großbritannien erzeugen die Hauptmenge ihres Silbers aus fremden Erzen, während Mexico, Mittel- und Südamerika und Australien die Hauptmenge ihrer silberhaltigen Erze ausführen.

Literatur: H. F. COLLINS, The metallurgy of lead and silver. London 1900, Griffin. — H. O. HOFMAN, Metallurgy of lead. New York 1916, Hill. — O. HOFMAN, Hydrometallurgy of silver. New York 1907, Hill. — B. KRÖHNKE, Methoden zur Entsilberung von Erzen. Stuttgart 1900, F. Enke. — E. KÜHN, Die chemischen Vorgänge bei der Cyanlaugerei von Silbererzen. Halle 1911, W. Knapp. — B. NEUMANN, Die Metalle. Halle 1904, W. Knapp. — C. SCHNABEL, Handbuch der Metallhüttenkunde. 2. Aufl. Berlin 1901, Springer.

Hoffmann.

Silbergrau N (Agfa, Cassella) entspricht Anilingrau (Bd. I, 447). *Ristenpart.*

Silberlegierungen. Für Münzen, Tafelgeschirre, Schmuck und kunstgewerbliche Artikel aus Silber ist das reine Silbermetall zu weich und daher gegen mechanische Einwirkungen zu wenig widerstandsfähig. Auch zur Verbilligung wird häufig das Metall legiert. Als Hauptzusatzmetall ist das Kupfer zu nennen. Das Erstarrungsdiagramm der Silber-Kupfer-Legierungen zeigt ein Eutektikum bei 72 % Silber, das bei 779,2° schmilzt. Die Unlöslichkeit im festen Zustande ist jedoch keine vollständige; bis zu 5 % Kupfer sind im Silber löslich. Infolgedessen wirken bis zu 5 % Kupfer in hohem Maße härtend; ein weiterer Zusatz wirkt schwächer. Die Farbe der Kupfer-Silber-Legierungen ist bis zu einem Gehalt von 50 % Kupfer noch weiß, bei 50 bis 70 % Kupfer rötlich und bei noch höherem Zusatz rot. Durch ein Beizen mit Säuren können infolge der Löslichkeit des Kupfers auch Gegenstände mit einem Kupfergehalt von mehr als 50 % noch silberweiß gefärbt werden; diese weiße Farbe bildet dann aber nur eine mehr oder weniger dünne Schicht und macht beim Gebrauch infolge der Abnutzung bald der rötlichen Farbe Platz. Die Legierung für Münzen ist in der modernen Zeit meist 90 % Silber und 10 % Kupfer; ältere Münzen zeigen häufig viel höheren Kupfergehalt, und der Silbergehalt sinkt in schlechten bis auf 22 %. Das zu englischen Münzen verwendete sog. Sterlingsilber hat einen Gehalt von 92,5 %. Der Gehalt an Feinsilber wird in Tausendstel angegeben (also Sterlingsilber = 925er Silber). Für Tafelgeräte, Schmucksachen findet sich meist die Legierung 800.

Die Eigentümlichkeit des Silbers, im flüssigen Zustande Gase aufzunehmen und diese bei der Erstarrung unter „Spratzen“ wieder abzugeben, wird durch den Kupferzusatz nicht behoben. In Fällen, wo es auf einen dichten Guß ankommt, wird daher der Legierung noch Zink zugesetzt, u. zw. genügt schon ein Zusatz von etwa 1 %, um das Spratzen zu verhindern.

Für Juwelierarbeiten wird häufig auch ein Cadmiumzusatz gegeben, der die Legierung besonders dehnbar und geschmeidig macht. Die Zusammensetzung derartiger Legierungen ist sehr schwankend; die äußersten Grenzen sind: 500–900 Tl. Silber, 470–85 Tl. Cadmium, 30–15 Tl. Kupfer.

Als Drittsilber wird eine Legierung bezeichnet, deren Zusammensetzung in folgenden Grenzen liegt: 30–40% Silber, 60–40% Kupfer, 5–30% Nickel, 15% Zink. Sie wird häufig an Stelle des Neusilbers verwendet, ohne daß sie aber vor diesem einen besonderen Vorzug besäße. Dabei ist sie naturgemäß teurer. In ihrer Zusammensetzung dem Drittsilber verwandt sind die Scheidemünzen der Schweiz, die aus 50–60% Kupfer, 10–20% Silber, 25% Zink, 10% Nickel bestehen.

Das zum Löten von Silber zur Verwendung kommende und auch für andere feine Lötarbeiten gelegentlich gebrauchte Silberschlaglot ist eine Zink-Kupfer-Silber-Legierung (s. Lote, Bd. VII, 634).

E. H. Schulz.

Silberverbindungen. Im folgenden sollen nur die wichtigsten, zumeist anorganischen Silberverbindungen, welche technische Bedeutung haben, betrachtet werden, nicht aber die zahlreichen organischen Präparate, die in der Therapie eine wenn auch nicht unwichtige Rolle spielen. Man möge diese unter ihrem Trivialnamen in der Enzyklopädie nachschlagen. Es sei ferner auf die Abschnitte des Werkes hingewiesen, in denen sie bereits eine zusammenfassende Behandlung von bestimmten Gesichtspunkten aus erfahren haben, so unter Arzneimittel, synthetische, Bd. I, 602, Desinfektionsmittel, Bd. III, 697 und Kolloidale Silberpräparate, Bd. IV, 524 (vgl. hierzu C. PAAL und F. VOSS, *B.* **37**, 3862 [1904]; A. LOTTERMOSER, *J. pr. Ch.* [2] **72**, 39 [1905]). Weiteres Material findet man in S. FRÄNKEL, Arzneimittelsynthese, Berlin 1920, S. 676; Th. PAUL, Zur Chemie der Silbertherapie; *Z. Elektrochem.* **18**, 521 [1912]; *Ap. Z.* **27**, 417; C. R. MARSHALL und E. F. MACLEOD-NEAVE, *Pharm. Journ.* [4] **23**, 237 [1906].

Silberacetat s. Bd. V, 19.

Silberazid, AgN_3 , kristallisiert beim Verdunsten seiner ammoniakalischen Lösung in farblosen Nadeln. Durch Fällung erhalten, ist es ein weißer Niederschlag, der im Sonnenlicht lila, violett, dunkelgrau und schließlich schwarzgrau wird (L. WÖHLER, *Z. angew. Ch.* **24**, 2089 [1911]; ders. und W. KRUPKO, *B.* **46**, 2045 [1913]). 1 Tl. Wasser löst beim Kochen ungefähr 0,1 g. Ungemein explosiv, detoniert die Verbindung häufig schon beim Zerschneiden, beim Erhitzen oder Schlagen mit beispielloser Heftigkeit. *Schmelzp.* 250°, Verpuffungsgrenztemperatur 297° (L. WÖHLER und F. MARTIN, *Z. angew. Ch.* **30**, 33 [1917]). Darstellung durch Fällen einer Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure oder Natriumazid mit Silbernitrat (Th. CURTIUS, *B.* **23**, 3027 [1890]; **24**, 3341 [1891]; V. KOHL-SCHÜTTER und E. EYDMANN, A. **398**, 11 [1913]). Die Verwendung des Produkts als Initialzündler ist sehr genau untersucht worden. Es genügt der zehnte Teil vom Knallquecksilber, um gleiche Wirkung zu erzielen (L. WÖHLER, *D. R. P.* 196 824; *Z. angew. Ch.* **24**, 2085 [1911]; ders. und O. MATTER, *Z. Sch. Spr.* **2**, 181, 203, 244, 265; ders. und W. KRUPKO, *B.* **46**, 2047 [1913]; A. L. KIBLER, *Z. Sch. Spr.* **8**, 336 [1913]; F. MARTIN, Über Azide und Fulminate und das Wesen der Initialzündung).

Silberbromid, Bromsilber, AgBr , ist ein gelblichweißer, käsiger Niederschlag, der aus heißer Bromwasserstoffsäure kristallisiert erhalten werden kann. STAS (*A. ch.* [5] **3**, 145 [1874]) unterscheidet 6 verschiedene Modifikationen, die bereits Bd. IX, 116 beschrieben wurden. *Schmelzp.* 622° (K. MÖNKEMEYER, *Z. f. Kristallogr.* **45**, 609 [1908]). Geschmolzen bildet Bromsilber eine rötliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer gelben, durchscheinenden, hornartigen Masse erstarrt. 1 l Wasser löst bei 21° 1,107 mg Bromsilber (F. KOHLRAUSCH, *Z. phys. Ch.* **50**, 355 [1905]; W. R. WHITNEY und A. C. MELCHER, *Am. Soc.* **25**, 69 [1903]; W. BILTZ, *Z. phys. Ch.* **58**, 288 [1907]; L. ROLLA, *Atti della Reale Accademia dei Lincei* [Rendiconti] [5] **22**, II, 104 [1913]). 100 Tl. Ammoniak (0,986) lösen bei 80° 0,051, bei 100° getrocknetes und mindestens doppelt so viel frisch gefälltes Bromsilber (POHL, *Wiener Akad. Ber.* **41**, 627). 100 g Natriumthiosulfatlösung von 1% nehmen 0,35 g auf, von 5% 1,9 g, 10% 3,5 g, 15% 4,2 g, 20% 5,8 g (E. VALENTA, *M.* **15**, 249 [1894]). Die Löslichkeit in Natriumsulfatlösung, wobei ebenso wie mit Natriumthiosulfat komplexe Verbindungen entstehen, ist proportional der Konzentration des Sulfits (E. VALENTA, *Wiener Akad. Ber.* **103**, H II 6, 191; A. LUTHER und A. LEUBNER, *Z. anorg. Ch.* **74**, 389

[1912]). Weißes Bromsilber färbt sich am Licht innerhalb einiger Sekunden violett, gelbes erst innerhalb einiger Minuten, während geschmolzenes überhaupt nicht reagiert. Bei Gegenwart von etwas Brom hält sich Bromsilber unter Wasser unverändert am Licht.

Bromsilber wird durch Zink und verdünnte Schwefelsäure zu Silber reduziert; durch Chlor wird es viel langsamer als Jodsilber in Chlorsilber übergeführt; mit trockenem Chlorwasserstoff entwickelt es bei 700° Bromwasserstoff, mit Joddampf geht es langsam, aber vollständig, in Jodsilber über (P. JULIUS, *Z. anal. Ch.* **22**, 523 [1883]).

Darstellung. Man erhält Silberbromid durch Fällung einer Silbernitratlösung mit Alkalibromidlösung. In kolloidaler Form gewinnt man es durch Einwirkung von Brom auf eine kolloidale Silberlösung (Heyden, *D. R. P.* 103 406) oder aus kolloidaler Silberlösung, erhalten durch Behandlung von Silbernitratlösung bei Gegenwart von lysalbinsaurem Natrium mit Natronlauge, durch Zusatz von Alkalibromid und Fällung mit Säure (Kalle, *D. R. P.* 175 794; C. PAAL und F. VOSS, *B.* **37**, 3882 [1904]).

Verwendung. Silberbromid findet seine Hauptverwendung in der Photographie zur Herstellung der gewöhnlichen Bromsilbergelatine-Trockenplatten (Bd. IX, 116) und photographischer Papiere (Bd. IX, 143).

Silberchlorid, Chlorsilber, AgCl , als Hornsilber, Silberhornerz, Kerargyrit und Chlorargyrit natürlich vorkommend, krystallisiert hexakisoktaedrisch und ist, durch Fällung erhalten, ein weißer, käsiger Niederschlag, nach STAS (*C. r.* **73**, 998 [1871]) in 4 Modifikationen (gallertartig, käsig-flockig, pulvrig und körnig-schuppig) existierend. Es schmilzt bei 452° (K. MÖNKEMEYER, *Z. f. Krystallogr.* **45**, 609 [1908]; W. TRUTHE, *Z. anorg. Ch.* **76**, 168 [1912]) zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten hornartig erstarrt, und verflüchtigt sich oberhalb 1000° unzersetzt. Beim Erstarren tritt eine beträchtliche Volumenvergrößerung ein. D 5,570, nach dem Schmelzen 5,548–5,494. Spezifische Wärme zwischen 0 und 19° 0,08775 zwischen 15 und 98° 0,0911, zwischen 160 und 380° 0,0978 (REGNAULT, *P. A.* **53** 60, 243 [1841]; O. EHRHARDT, Wiedemanns Ann. **24**, 215 [1885]). Die Löslichkeit in Wasser, oft untersucht, ergibt schwankende Werte, weil die einzelnen Modifikationen sich verschieden verhalten. Die käsig-flockige ist am leichtesten löslich. 1 l Wasser löst bei 18° $1,17 \cdot 10^{-5}$, bei 25° $1,6 \cdot 10^{-5}$ g-Mol.; bei 21° nimmt 1 l 0,00154 g auf, bei 100° 0,0217 (G. ST. WHITBY, *Z. anorg. Ch.* **67**, 107 [1910]; F. KOHLRAUSCH, *Z. phys. Ch.* **50**, 355 [1905]; W. BILTZ, ebenda **58**, 288 [1907]; L. ROLLA, Atti della Reale Accademia dei Lincei [Rendiconti] [5] **22**, II, 104 [1913]; C. VAN ROSSEM, *Ch. Weekbl.* **9**, 396, 657 [1912]).

Salzsäure von 1% löst bei 21° 0,0002 Tl., von 5% 0,0033 Tl., von 10% 0,0555 Tl. (WHITBY). Auch gesättigte Metallchloridlösungen nehmen – unter Bildung von Doppelsalzen – mehr Silberchlorid als reines Wasser auf. So löst sich 1 Tl. Silberchlorid bei gewöhnlicher Temperatur in 2122 Tl. gesättigter Kaliumchloridlösung, in 1050 Tl. Kochsalzlösung, 634 Tl. Ammonchloridlösung, 584 Tl. Magnesiumchloridlösung. Eine 66% ige Silbernitratlösung nimmt bei 90° für je 100 g Silbernitrat 0,8 g Silberchlorid auf. 100 g Natriumthiosulfatlösung von 1% löst bei 20° 0,40 g Silberchlorid, von 5% 2,00 g, 10% 4,10 g, 15% 5,50 g, 20% 6,10 g (E. VALENTA, *M.* **15**, 249 [1894]). Hierbei entstehen Komplexsalze der Formel $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. In Ammoniak ist frisch gefälltes Chlorsilber reichlich löslich. 1 l Ammoniak (0,924) löst etwa 51,6 g.

Am Licht färbt sich Silberchlorid lila, violett und zuletzt schiefergrau. Hierbei wird Chlor frei, und es hinterbleibt eine Adsorptionsverbindung von kolloidalem Silber an Silberchlorid (Silberphotohaloid).

Silberchlorid wird von Zink und Wasser auch ohne Anwesenheit einer Säure zu Metall reduziert (A. GAWALOWSKI, *Öst. Ch. Ztg.* **19**, 150 [1916]). Auch durch Magnesium wird es sowohl beim Erhitzen wie auch auf nassem Wege leicht reduziert (K. SEUBERT und A. SCHMIDT, *A.* **267**, 218 [1892]), desgleichen durch Erhitzen mit überschüssigem Aluminium (R. ESCALES, *D. R. P.* 115 014). Anhaltendes Erhitzen mit Schwefelsäure gibt Silbersulfat; Bromdampf liefert bei Schmelztemperatur quantitativ Silberbromid, Joddampf Silberjodid (P. JULIUS, *Z. anal. Ch.* **22**, 523 [1883]).

Darstellung. Man fällt Silbernitratlösung mit Salzsäure oder Natriumchloridlösung und trocknet den Niederschlag bei Lichtabschluß. Silberchlorid entsteht auch aus dem Metall bei Einwirkung von gasförmigem oder wässrigem Chlor (STAS, *Bl. Belgique* [2] **10**, 239; R. COWPER, *Soc.* **43**, 153 [1883]; J. H. KASTLE, *Am.* **45**, 396 [1911]), aus glühendem Metall mit Chlorwasserstoff (BOUSSINGAULT, *A. ch.* [2] **54**, 260 [1883]), aus Metall beim Erhitzen mit Kochsalz auf Rotglut u. s. w.

In kolloidaler Form erhält man Silberchlorid aus kolloidaler Silberlösung mit Chlorwasser. Die entstandene Lösung ist weiß bis hellgelb, bei starker Verdünnung durchsichtig opalisierend. Mineralsäure und Kochsalz fällen gewöhnliches Silberchlorid aus, während das mit Natriumacetat gefällte Silberchlorid noch löslich ist (Heyden, *D. R. P.* 103406; vgl. A. LOTTERMOSER und E. v. MEYER, *J. pr. Ch.* [2] **56**, 241 [1897]; **57**, 540 [1898]). Oder man versetzt eine kolloidale, durch lysalbinsaures Natrium stabilisierte Silberoxydlösung mit überschüssigem Alkalichlorid und isoliert das Silberchlorid als grau bis rotbraun gefärbtes Produkt, dessen Lösung weißlichgrau, in dünner Schicht gelbbraun erscheint (C. PAAL und F. VOSS, *B.* **37**, 3862 [1904]; Kalle, *D. R. P.* 175794; vgl. auch Bayer, *D. R. P.* 261 875).

Verwendung zur Herstellung photographischer Kopierpapiere (Bd. IX, 141 ff.), für Anreiberversilberung (Bd. VIII, 49, 74), als Zusatz bei der Gewinnung von CASSIUSchem Goldpurpur (Bd. V, 166), zur Herstellung von sog. molekularem Silber durch Behandlung mit Zink (J. WISLICENUS, *A.* **149**, 220 [1869]; M. GOMBERG und L. H. CONE, *B.* **39**, 3287 [1906]). Das so erhaltene, feinverteilte Metall dient bekanntlich in der organischen Chemie zur Bindung von Halogenen.

Silbercyanid, $AgCN$, ist ein weißer, käsiger Niederschlag, der beim Kochen mit Sodalösung krystallinisch wird. Es bräunt sich am Licht. D 3,943. 1 l Wasser löst bei 19,96° $2,2 \times 10^{-4}$ Salz (W. BÖTTGER, *Z. phys. Ch.* **46**, 602 [1903]). 1 Tl. Silbercyanid löst sich bei 18° in 192,5 ccm 10% igem Ammoniak (A. LONGI, *G.* **13**, 87 [1883]). Auch Natriumthiosulfatlösung nimmt das Salz auf. Beim Schmelzen zersetzt es sich unter Bildung von Dicyan und Paracyan. Salzsäure macht Blausäure frei und gibt Silberchlorid; Schwefelwasserstoff gibt Silbersulfid. Kolloidales Silbercyanid s. LOTTERMOSER, *Z. phys. Ch.* [2] **72**, 39 [1905]. Zur Darstellung fällt man Silbernitratlösung mit Cyankalium, einen Überschuß von letzterem Salz vermeidend (F. WÖHLER, *P. A.* **1**, 235 [1824]). In überschüssiger Cyankaliumlösung löst sich Silbercyanid zu dem Doppelsalz $AgCN \cdot KCN$, das in 6seitigen luftbeständigen Tafeln, die sich am Licht schwärzen, krystallisiert. Es ist in kochendem Wasser leicht löslich, reichlich auch in der Kälte. Man braucht Silbercyanid und das Kaliumcyaniddoppelsalz zur Versilberung (Bd. V, 649).

Silberjodid, Jodsilber, AgI , als Jodargyrit, Jodyrit und Jodit (Bd. VI, 534) natürlich vorkommend, krystallisiert dihexagonal-pyramidal oder bildet eine gelbe Fällung. G. F. RODWELL (*Ch. N.* **30**, 288 [1874]; **31**, 4 [1875]) unterscheidet 3 allotrope Modifikationen: 1. eine zwischen 116 und etwa 450° existierende, zähe, plastische, rötlich durchscheinende Masse; 2. unterhalb 116° eine zerbrechliche opake, grüngaue, krystallinische Substanz; 3. eine durch Schmelzen und Eingießen in kaltes Wasser entstehende amorphe, sehr zerbrechliche, gelb-opake Form. Silberjodid schmilzt beim Erhitzen zu einer rotbraunen Flüssigkeit, welche bei 540° zunächst zu regulären Krystallen erstarrt, die bei 146° in die hexagonale Form übergehen. D der gefällten Substanz 5,650–5,718, der geschmolzenen Verbindung 5,614. Spezifische Wärme bei 15–98° 0,0616, zwischen 14 und 142° 0,0573, zwischen 136 und 264° 0,0577. Die Löslichkeit in reinem Wasser ist minimal: $1,5 \cdot 10^{-8}$ g-Mol im l bei 21° (vgl. F. KOHLRAUSCH, *Z. phys. Ch.* **50**, 355 [1905]; ROLLA, *Atti della Reale Accademia dei Lincei* [Rendiconti] [5] **22**, II, 104 [1913]). Auch die Löslichkeit in 10% igem Ammoniak ist gering

(1:27 420 *ccm*). Dagegen wird Silberjodid von flüssigem Ammoniak leicht aufgenommen (O. RUFF und E. GEISEL, *B.* 38, 2659 [1905]), ziemlich reichlich auch von *konz.* Kaliumjodidlösung, aus der es durch Wasser völlig wieder ausgefällt wird. 100 Tl. einer bei 11° gesättigten Silbernitratlösung lösen in der Kälte 2,3, beim Kochen 12,3 Tl., 100 Tl. einer Natriumthiosulfatlösung von 1% bei 20° 0,03 g, von 5% 0,15 g, von 10% 0,3 g, von 15% 0,4 g, von 20% 0,6 g.

Silberjodid verändert sich in völlig reinem Zustande selbst im direkten Sonnenlicht nicht, wohl aber bei Gegenwart einer Spur Silbernitrat. Dann färbt es sich tief grünlich-grauschwarz, ohne daß Jod frei wird. Säuren verlangsamen die Wirkung des Lichtes, und Salpetersäure (1,2) sowie Kaliumjodid stellen die gelbe Farbe wieder her. Letzteres hebt die photochemische Empfindlichkeit völlig auf (H. VOGEL, *P. A.* 119, 497 [1864]).

Silberjodid zersetzt sich bei starkem Erhitzen an der Luft teilweise unter Abspaltung von Jod. Es färbt sich im Chlorstrom bei gewöhnlicher Temperatur unter Aufnahme von Chlor weiß und entwickelt dann bei gelindem Erwärmen Jod (BERZELIUS, *P. A.* 14, 558 [1828]). Im geschmolzenen Zustande wird es durch Bromdämpfe quantitativ in Silberbromid übergeführt. Durch Zink und Eisen wird es in Gegenwart von Wasser oder verdünnten Säuren zu Silber reduziert.

Darstellung. Durch Fällen einer Silbernitratlösung mit Alkalijodid. Es entsteht auch durch direkte Vereinigung aus den Elementen, ferner durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Silber unter Wasserstoffentwicklung, aus Chlor- oder Bromsilber durch Joddampf u. s. w. In kolloidaler Form gewinnt man Silberjodid ganz analog wie Silberbromid und -chlorid (Heyden, *D. R. P.* 103 406; C. PAAL und F. VOSS, *B.* 37, 3862 [1904]; Kalle, *D. R. P.* 175 794).

Anwendung in der Photographie zur Herstellung von Kolloidumemulsionsplatten (Bd. IX, 124). Das kolloidale Produkt ist zur Typhusbehandlung empfohlen worden (J. VOIGT, *Therapeutische Monatshefte* 32, 415 [1918]).

Ein Doppelsalz von Silberjodid und Quecksilberjodid der Formel $AgJ \cdot HgJ_2$, schwach gelbliches Pulver, das bei 45° orangefarbt, bei 90–100° lebhaft karmoisinrot wird, dient als Thermoskop zur Erkennung von Überhitzung von Lagern, Transmissionswellen und anderen Maschinenteilen (infolge mangelhafter Schmierung), ähnlich wie das Quecksilberjodid-Kupferjodür (Bd. VI, 546) (vgl. *Ch. Ztrbl.* 1919, II, 672; H. REBENSTORFF, *Z. f. physik.-chem. Unterricht* 21, 291 [1908]). Am besten verwendet man nur für höhere Temperaturen das Silbersalz allein, sonst aber ein Gemisch von 85% Kupferdoppelsalz und 15% Silberdoppelsalz, das beim Erhitzen zinnoberrot bis fast schwarz wird (H. T. PINNOCK, *J. Ch. I.* 38, R. 78; *Ch. Ztrbl.* 1919, IV, 259).

Silberlactat s. Bd. VIII, 137.

Silbernitrat, Silbersalpeter, $AgNO_3$, krystallisiert in wasserhellen, nicht hygroskopischen Tafeln. Man hat 2 Formen beobachtet, eine stabile rhombische von der *D*₁ 4,35 und eine labile hexagonale von der *D* 4,19 (St. KREUTZ, *Ch. Ztrbl.* 1910, I, 1492; J. W. RETGERS, *Z. phys. Ch.* 4, 604 [1889]). *Schmelztp.* 208,6°. Das geschmolzene Produkt erstarrt zu einer weißen, faserigen, hygroskopischen Krystallmasse, die sich mit schwach alkalischer (von Silberoxyd herrührender) Reaktion in Wasser löst, während die Krystalle eine neutrale Lösung geben. Die spezifische Wärme des Silbernitrats zwischen 16 und 99° ist 0,1435.

100 g Wasser lösen bei:

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	125°	133°
115	160	215	270	335	400	470	555	650	760	910	1110	1622	1941 Tl. Salz.

Unlöslich in Salpetersäure, wird es durch diese aus der wässerigen Lösung ausgefällt. 100 Tl. absoluter Alkohol lösen bei 19° 3,1 Tl. (C. A. LOBRY DE BRUYN, *R.* 11, 156 [1892]). Bei 15° lösen 100 Tl. verdünnter Alkohol von:

8,5%	16,3%	24,7%	33,4%	42,5%	52,2%	62,5%	73,6%	92,5%
158	107	73,7	56,4	35,8	30,5	12,1	10,3	3,8 Tl. Salz.

Bei 50° lösen 100 Tl. verdünnter Alkohol von:

	16,3%	33,4%	52,2%	92,5%
	214	98,3	58,1	7,3 Tl. Salz
und bei 75°	340	160	89	18,3 „ „

(J. M. EDER, *J. pr. Ch.* [2] 17, 45 [1878]; s. auch F. A. H. SCHREINEMAKERS, *Z. phys. Ch.* 65, 571 [1909]). 100 Tl. absoluter Methylalkohol lösen bei 19° 3,72 Tl. (LOBRY DE BRUYN, a. a. O.); 100 Tl. absolutes Aceton bei 14 und 59° 0,35 Tl. (St. v. LASZCZYNSKI, *B.* 27, 2285 [1894]); 100 Tl. Benzol bei 35° 0,22, bei 40,5° 0,44 Tl. (LINEBARGER, *Sil.* 49, 52 [1895]). In Benzonitril ist Silbernitrat überraschend leicht löslich (A. WERNER, *Ch.* 15, 7 [1897]).

Am Licht schwärzt sich Silbernitrat oberflächlich wie auch in Lösung (vgl. F. FRITZ, *Ch. Ztg.* 38, 246 [1914]), indem anwesende organische Verunreinigungen (Staub u. s. w.) reduzierend wirken und Silber abscheiden. Deshalb erhält man eine am Licht haltbare Lösung, wenn man die Flüssigkeit bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanz dem Licht aussetzt und sie dann durch Asbest filtriert (F. SIEBERT,

Ch. Weekbl. **16**, 74 [1919]). Doch zersetzt sich anscheinend eine ganz neutrale Silbernitratlösung auch ohne Mitwirkung organischer Substanzen etwas am Licht, nach der Gleichung $2 \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Ag} + 2 \text{HNO}_3 + \text{O}$ zerfallend (ROUX, *Ch. Ztg.* **17**, Rep. 142 [1893]). Stark reduzierend wirken sehr viele organische Verbindungen (Zucker, Papier u. s. w.), desgleichen viele Metalle. Am schnellsten fallen Blei und Zinn das Silber aus; dann folgen Cadmium, Zink, Kupfer, Wismut, Quecksilber, Ferrosulfat fällt grauweißes, bei Zusatz von etwas Schwefelsäure rein weißes Silber aus. Die Alkalihaloide scheiden Halogensilber aus, Jod fällt Silberjodid und Silberjodat, Schwefeldioxyd Silbersulfit (S. KERN, *Ch. N.* **33**, 35 [1876]), Kaliumpersulfat schwarzes Silberperoxyd (H. MARSHALL, *Soc.* **59**, 771 [1891]). Beim Kochen von Silbernitrat mit Essigsäureanhydrid entsteht Silberacetat (E. SPÄTH, *M.* **33**, 251 [1912]). Bei manchen Oxydationsprozessen wirkt Silbernitrat als katalytischer Beschleuniger, so bei der Oxydation von Toluol mit Kaliumpersulfat zu Benzaldehyd und Benzoesäure (P. C. AUSTIN, *Soc.* **99**, 262 [1911]).

Silbernitrat schmeckt bitter metallisch. Es ätzt und zerfrißt organische Gewebe, indem es sie bei Lichteinwirkung schwärzt. Es wirkt noch in großer Verdünnung antiseptisch. Die Fäulnis hindert es noch in einer Verdünnung von 1 : 500 000; auf Infusorien wirkt es noch in 0,001 % iger Lösung (TH. POKORNY, *Ph. Zentralh.* **47**, 121, 146, 162, 188 [1906]). Hefe nimmt aus 0,0001 % iger Silbernitratlösung Silber auf, ohne daß ihre Lebensfähigkeit völlig aufgehoben wird; stärkere Lösungen vernichten aber schnell das Gär- und Vermehrungsvermögen (TH. POKORNY, *Ph. Zentralh.* **46**, 605 [1905]; R. O. HERZOG und R. BETZEL, *Z. physiol. Ch.* **74**, 221 [1911]). Silbernitrat fällt Eiweiß. Bei seiner Einwirkung auf tierisches Gewebe bildet sich anscheinend zunächst weißes Silbernitrat-Albuminat, das allmählich in dunkelgefärbtes Silberoxyd- und schließlich Silberalbuminat übergeht (P. G. UNNA, *Dermatol. Wochenschr.* **63**, 615; *Ch. Ztrbl.* **1917**, II, 307; *Bio. Z.* **79**, 355 [1917]; derselbe und L. GODOLETZ, *Dermatol. Wochenschr.* **64**, 449; *Ch. Ztrbl.* **1917**, II, 309; M. PITZMANN, *Hyg. R.* **19**, 693 [1909]). Die Tiefenwirkung des Silbernitrats ist deshalb gering. Über seine Giftigkeit s. auch L. PIGORINI, *Atti della Reale Accademia dei Lincei [Rendiconti]* [5] **16**, I, 359 [1907], über seine adstringierende Wirkung J. GRÖNBERG, *Ch. Ztrbl.* **1920**, II, 632.

Darstellung. Silbernitrat wird aus reinem Metall durch Auflösen in mäßig konz. Salpetersäure leicht erhalten. Aus kupferhaltigem Silber gewinnt man reines Nitrat, indem man zunächst Silberchlorid ausfällt und dieses in reines Metall überführt, z. B. durch Behandlung mit Zink und etwas Schwefelsäure, durch Verschmelzen mit Soda und Salpeter, durch Erwärmen mit Traubenzucker oder Formaldehyd und Natronlauge, oder durch Kochen mit Kalilauge in Silberoxyd. Das Metall oder Oxyd wird dann in Salpetersäure gelöst. Ein zweites Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß sich Kupfernitrat beim Schmelzen zersetzt, während Silbernitrat unverändert bleibt. Man muß durch vorsichtiges Erhitzen das Salzgemisch in ruhigen Fluß bringen. Erhitzt man zu schwach oder ungleichmäßig, so bleibt Kupfernitrat unzersetzt, während bei zu starkem Erhitzen auch Silbernitrat zersetzt wird. Bei Anwesenheit von viel Kupfer tut man gut, erst die Hauptmenge seines Nitrats zu zerstören, dann die Schmelze in Wasser zu lösen, das Filtrat zur Trockne zu dampfen und dann durch erneutes Erhitzen den Rest des Kupfernitrats zu beseitigen.

Schwefelsilber gibt mit 15–20 % iger Salpetersäure eine Ausbeute von 95 % an Silbernitrat (H. GRUENER, *Am. Soc.* **32**, 1030 [1910]).

Verwendung. Silbernitrat ist das Ausgangsmaterial für die meisten anderen Silberverbindungen. Seine Hauptverwendung ist zur Herstellung der Silberspiegel

(Bd. VI, 249), in der Photographie zur Fabrikation der Bromsilbergelatineplatten und der Kopierpapiere (Bd. IX, 118, 150) und zur galvanischen Versilberung (Bd. V, 649, 652). Versilbern von Aluminium s. Bd. V, 662, Verwendung für Scharffeuerfarben auf Porzellan Bd. V, 175, Leitendmachen von Glas, Porzellan u. s. w. Bd. V, 673, Färben von Marmor Bd. V, 178. In der Medizin benutzt man in Stengelchen gegossenes Silbernitrat (Höllenstein, Lapis infernalis) zum Ätzen von Wucherungen, Warzen u. s. w.; häufig bestehen die Höllensteinstifte aus einem Gemisch von 1 Tl. Silbernitrat und 2 Tl. Kalisalpeter. Innerlich gibt man Silbernitrat bei Krankheiten des Magens und Darmes sowie bei nervösen Erkrankungen (Epilepsie u. s. w.). Bei dauerndem Gebrauch von Silbersalzen kann eine Ablagerung von metallischem Silber in der Haut, im Zahnfleisch u. s. w. stattfinden, welche zu bleibender Graublaufärbung führt (Argyrie). Behandlung von Ruhr mit Silbernitrat s. E. H. BRILL, *Münch. med. W.* **64**, 1643 [1917]. Das Salz ist ferner ein Bestandteil mancher Haarfärbemittel (Bd. VI, 388).

Um die antiseptischen Eigenschaften des Silbernitrats besser auszunutzen, hat man seine Tiefenwirkung durch Kombination mit zahlreichen anderen Stoffen zu erhöhen versucht. Albargin ist z. B. eine Verbindung mit Gelatose (*D. R. P.* 141 967, 141 792; Bd. I, 187), Argentamin eine Lösung mit Äthylendiamin zusammen (Bd. I, 562), Hegenon eine Verbindung mit Ammoniakalbumose (Bd. VI, 405). Verbindungen mit Urotropin s. Bd. VI, 412; vgl. ferner Bd. IV, 523.

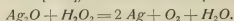
Analytisches. Die farblose Lösung des Silbernitrats darf mit viel Ammoniak nicht trübe werden (Blei, Wismut!), noch bläulichen Schein annehmen (Kupfer!). Der Säuregehalt in einer Lösung von 1 : 1000 000 kann mit Jodeosin festgestellt werden, die Anwesenheit reduzierender Stoffe durch $\frac{1}{1000}$ -Permanganatlösung (E. B. ROSA, G. W. VINAL und A. S. MC DANIEL, *Ch. Ztrbl.* **1914**, 1, 732). Zum mikrochemischen Nachweis eignet sich die Verbindung mit Urotropin (R. VIVARIO und M. WAGENAAR, *Ph. Weekbl.* **54**, 157 [1917]). Den Silbergehalt bestimmt man gravimetrisch als Silberchlorid oder durch Titration mit Ammonrhodanat mit Eisenaalaun als Indicator (*Lunge-Bert* 2, 819). In Ätzstiften errechnet man den etwa vorhandenen Kalisalpetergehalt aus der Silberbestimmung, oder man bestimmt im Verdampfungsrückstand vom Silberchlorid das Kaliumchlorid.

Silbernitrit, AgNO_2 , bildet ein gelblichweißes Krystallpulver oder haarfeine, fast weiße Nadeln (aus Wasser), die sich am Licht unter Bildung von Silbernitrat und Silber zersetzen. 1 l Wasser löst bei 13,5° 2,9 g (M. OSWALD, *A. ch.* [9] **1**, 32 [1914]; *Ch. Ztrbl.* **1914**, 1, 1152; vgl. A. NAUMANN und A. RÜCKER, *B.* **38**, 2292 [1905]). Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen. Beim Erhitzen im Vakuum bis auf 210° zerfällt das Salz glatt in Silber und Stickstoffdioxid, wobei als Zwischenprodukte Silbernitrat und Stickoxyd entstehen:



(M. OSWALD, a. a. O. und C. r. **152**, 381 [1911]). Zur Darstellung von Silbernitrit fällt man 16 Tl. Silbernitrat mit 10 Tl. Kaliumnitrit in wässriger Lösung (V. MEYER, *A.* **171**, 23 [1874]). Es dient zur Herstellung von aliphatischen Nitroverbindungen und Estern der salpetrigen Säure (J. KISSEL, *B.* **15**, 1574 [1882]; J. BEWAD, *B.* **25**, Ref. 571 [1892]).

Silberoxyd, Ag_2O , ist ein zartes, braunschwarzes Pulver, von dem 50–68,6 mg bei 25°, 69,1–90,4 mg bei 50° von 1000 g Wasser aufgenommen werden (G. REBIÈRE, *Bl.* [4] **17**, 309 [1915]; *Ch. Ztrbl.* **1916**, 1, 178; vgl. WHITBY, *Z. anorg. Ch.* **67**, 107 ff. [1916]). Die geringe Löslichkeit reicht aus, um dem Wasser metallischen Geschmack und stark alkalische Reaktion zu erteilen. Silberoxyd neutralisiert die stärksten Säuren, zieht Kohlendioxid aus der Luft an, macht aus Kochsalzlösung zum Teil Natriumhydroxyd frei und führt organische Ammoniumhaloide, wie Tetramethylammonchlorid u. s. w., die gegen Alkalilauge völlig beständig sind, in Ammoniumbasen über. Es fällt die meisten Schwermetalloxyde (Wismut, Zink, Kupfer, Quecksilber, Eisen, Kobalt, Chrom), aber auch Beryllium- und Aluminiumoxyd aus ihren Salzen aus. Sowohl in trockenem wie in feuchtem Zustande völlig beständig, entwickelt Silberoxyd am Licht langsam Sauerstoff und zersetzt sich von 160° ab lebhaft bei 250° in Metall und Sauerstoff. Von Wasserstoff wird es schon bei 100°, von Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur zu Metall reduziert, desgleichen von Formaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge (L. VANINO, *B.* **36**, 3304 [1903]). Mit Wasserstoffsuperoxyd reagiert es lebhaft:



Zur Darstellung fällt man Silbernitratlösung mit halogenfreier Alkalilauge, wäscht und trocknet den Niederschlag bei gelinder Wärme. Es hält sehr energisch Alkali zurück. Weniger zweckmäßig ist die Zersetzung von Silberchlorid mit Alkalilauge (C. LEA, *Sil.* [3] **44**, 249). In kolloidaler Form erhält man Silberoxyd durch Behandlung von Silbernitrat bei Gegenwart von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium mit Alkalilauge, Diffusion der Lösung und Fällen mit Säure. Durch erneutes Lösen in Alkalilauge u. s. w. kann man den Niederschlag an Metall anreichern (bis zu einem

Gehalt von 30% Ag_2O . Das Produkt ist in fester Form beständig (Kalle, D. R. P. 179 780; C. PAAL und F. VOSS, B. 37, 3862 [1904]; C. PAAL, B. 35, 2306 [1902]). Die Verwendung des Silberoxyds zur Herstellung organischer Ammoniumbasen und anderer Silbersalze hat nur wissenschaftliches Interesse. Die kolloidale Lösung wird als Syrgol (Bd. IV, 524) therapeutisch verwertet. Silberoxyd dient als Alternans, Antisepticum und Causticum bei Syphilis, Epilepsie, Dysenterie, Chorea, Kardiälogie und Leukorrhöe. Reduziert man das auf Bimsstein niedergeschlagene Silberoxyd mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd zu Metall, so erhält man einen sehr wirksamen Katalysator, der namentlich gut die Vereinigung von Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniak bewerkstelligen soll (W. MANCHOT und J. HAAS, D. R. P. 300 651).

Silberpermanganat, AgMnO_4 , bildet einen schwarzen metallglänzenden Niederschlag oder monoklin prismatische Krystalle, löslich in 10 Tl. kaltem Wasser, viel leichter in heißem. Es zersetzt sich langsam bei längerem Aufbewahren, namentlich bei Zutritt von Feuchtigkeit. Es wirkt stark oxydierend. Man erhält die Verbindung durch Umsetzung von Silbernitrat mit Kaliumpermanganat (E. MITSCHERLICH, P. A. 25, 301 [1883]; J. W. ROTGERS, Z. phys. Ch. 8, 20 [1891]; G. HEIKEL, Am. Ph. 80, 581; Ch. Ztrbl. 1909, I, 1108) oder durch Einwirkung von Bariumpermanganat auf Silbersulfat.

Ein Gemisch von 85 Tl. Silberpermanganat, 15 Tl. Kalk und 15–20 Tl. Calciumchlorid absorbiert lebhaft Kohlenoxyd. Eine Mischung von 50% Mangandioxyd, 5% Silberoxyd, 30% Kupferoxyd und 15% Kobaltsesquioxyd („Hopcalite I“) wurde im Weltkrieg als Füllmaterial für amerikanische Gasmasken verwendet, um Kohlenoxyd zu binden (A. B. LAMB, W. C. BRAY und J. C. W. FAZER, J. Engin. Chem. 12, 213).

Silberphosphat, Ag_3PO_4 , gelber, amorpher Niederschlag oder kubische Krystalle aus Essigsäure oder verdünnter Phosphorsäure. D^{20}_4 7,324. Schmilzt in der Glühhitze wie Chlorsilber, schwärzt sich am Licht und ist in Wasser sehr wenig löslich. Darstellung durch Fällung von Silbernitratlösung mit Dinatriumphosphat. Kolloidales Silberphosphat s. C. PAAL und F. VOSS, B. 37, 3862 [1904]; Kalle, D. R. P. 175 794. Eine Lösung von 10 Tl. des Salzes und 10 Tl. Äthylendiamin in 100 Tl. Wasser findet als Argentamin (Bd. I, 562) gegen Gonorrhöe Verwendung, desgleichen eine Kombination von Argentamin mit Albumose.

Silberrhodanid s. Rhodanverbindungen, Bd. IX, 498.

Silbersulfat, Ag_2SO_4 , kristallisiert in weißen Rhombenoktaedern, isomorph mit wasserfreiem Natriumsulfat, vom Schmelzp. 654° oder 660° ; D 5,45, nach dem Schmelzen 5,425. 100 g Wasser lösen bei 17° 0,722, bei 25° 0,80, bei 100° 1,46 g. 100 Tl. gesättigte Lösung enthalten bei $14,5^\circ$ 0,73 g, bei 33° 0,909 g, bei $51,5^\circ$ 1,062 g, bei 75° 1,237 g, bei 100° 1,3939 g Salz (M. BARRE, A. ch. [8] 24, 145 ff. [1911]). In Salpetersäure ist das Salz leichter als in Wasser löslich (A. E. HILL und J. P. SIMMONS, Am. Soc. 31, 821 [1909]). Löslichkeit in Alkalisulfat- und anderen Salzlösungen s. BARRE, C. r. 150, 1321 [1910]; W. D. HARKINS, Am. Soc. 33, 1807 [1911].

Zur Darstellung löst man Silberfeile oder Pulver in konz. Schwefelsäure, wobei Schwefeldioxyd entweicht (STAS, Bl. Belgique [2] 9, 322; A. DITTE, A. ch. [6] 19, 68 [1890]). Zusatz von etwas Salpetersäure beschleunigt die Auflösung (PH. BRAHAM, Ch. N. 42, 163 [1880]). Oder man fällt Silbernitratlösung mit Natriumsulfat oder verdünnter Schwefelsäure (A. E. HILL und J. P. SIMMONS, Am. Soc. 31, 828 [1909]). Nur als Bildung sei erwähnt, daß Silbersulfat auch aus Schwefelsilber mit sehr starker Salpetersäure dargestellt werden kann (H. GRUENER, Am. Soc. 32, 1030 [1910]).

Literatur: W. SCHLENK in Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. V, Abt. 2. Heidelberg 1914. G. Cohn.

Silicium, Si, Atomgewicht 28,30, ist ein Metall, das eine amorphe und wahrscheinlich mehrere krystallinische Modifikationen bildet.

1. Das amorphe Silicium, ein braunes, in Wasser unlösliches, hygroskopisches Pulver, gibt das Wasser erst bei Rotglut ab. Das spez. Gew. beträgt 2,35 bei 15° . Im Gebläseofen schmilzt es und verflüchtigt sich im elektrischen Ofen. Es verbrennt bei Luftzutritt schwer, leichter im Sauerstoffstrom, vollständig bei Rotglut unter Feuererscheinung zu Siliciumdioxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur verbrennt es in Fluor; Chlor wirkt bei 450° , Brom bei 500° , Schwefel bei 600° ein. Wasserdämpfe reagieren bei hellroter Glut unter Wasserstoffentwicklung: $\text{Si} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2$. Kohlendioxyd wird bei 800 – 1000° zu Kohlenoxyd reduziert, welches selbst noch bei 1100° unverändert bleibt. Wässrige Lösungen von Säuren, einschließlich konz. Flußsäure, sind bei 100° unwirksam; nur ein Gemisch von Salpetersäure und Flußsäure löst Silicium unter starker Gasentwicklung. Eine wässrige Lösung von Natriumhydroxyd löst das amorphe Silicium unter Wasserstoffentwicklung, wässriges Ammoniak reagiert nicht.

2. Das krystallisierte Silicium bildet eisenschwarze, undurchsichtige Oktaederblättchen und Tafeln des regulären Krystallsystems von der Härte 7, spez.

Gew. 2,39. Krystallisiertes Silicium leitet die Elektrizität wie Graphit; auch hier nimmt der elektrische Widerstand bei höherer Temperatur ab und beträgt bei 800° um 40% weniger als bei 0°. In chemischer Beziehung gleicht das krystallisierte Silicium dem amorphen; die Reaktionen verlaufen hier infolge der weniger feinen Verteilung langsamer.

Das Silicium ist wie der Kohlenstoff meist 4wertig; doch besteht auch hier die Neigung, als niedrigerwertiges, 2–3wertiges Element aufzutreten, worauf die leicht oxydierbaren Wasserstoff-, Chlor- und Fluorverbindungen hinweisen. Die Neigung des Siliciums zur selbständigen Ionenbildung ist gering und ergibt sich nur aus der Bildung von Hydroxylverbindungen auf Zusatz von Wasser zu den Halogeniden SiX_4 ; dagegen existieren zahlreiche komplexe Anionen, welche durch Anlagerung von anderen Molekülen oder Ionen an Siliciumionen entstehen. Das Silicium bildet analog dem Kohlenstoff den organischen Verbindungen ähnliche Körper, wie Silicomethan (Siliciumwasserstoff SiH_4), ferner Silicoäthan, Si_2H_6 , Silicoameisensäure, Silicooxal- und Silicopropionsäure u. s. w.; jedoch haben alle diese Verbindungen kein technisches Interesse.

Die Affinität des Siliciums zu den anderen Elementen wird durch die Wärmetönung einiger Verbindungen erläutert:

<i>Si</i> kryst. 4 <i>H</i>	+ 24,8 Cal. (SiH_4 , Gas)
<i>Si</i> " 4 <i>Cl</i>	+ 121,8 " ($SiCl_4$, Gas)
<i>Si</i> " 2 <i>O</i> , H_2O	+ 179,6 " ($SiO_2 : nH_2O$, fest)
<i>Si</i> amorph. 2 <i>O</i> , H_2O	+ 184,5 " ($SiO_2 : nH_2O$, fest).

Die große Verwandtschaft, die das Silicium zum Sauerstoff hat, beweist auch die Beständigkeit des Oxyds bei sehr hohen Temperaturen. Weiter verbindet sich das Silicium mit anderen Elementen leicht, im allgemeinen mit Metalloiden bei niedrigerer Temperatur als mit Metallen, was für seinen positiven Charakter spricht. Mit den Alkalimetallen mit Ausnahme des Lithiums geht es keine Verbindungen ein; dagegen sind Silicide von Magnesium, Mangan, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Molybdän, Wolfram, Tantal, Vanadin, Platin, Antimon, Wismut und Cer bekannt, während andere Metalle wie Aluminium, Blei, Gold, Quecksilber, Silber, Zink und Zinn bei hoher Temperatur Silicium lösen, jedoch fast die Gesamtmenge des Siliciums beim Abkühlen wieder ausscheiden.

Geschichtliches. BERZELIUS entdeckte im Jahre 1810 das in der Kieselsäure an Sauerstoff gebundene Silicium und nannte es Kiesel. Die Reindarstellung gelang BERZELIUS erst 1823 durch Einwirkung von Kalium auf Kieselfluorkalium. Er kannte nur die amorphe Modifikation, während WÖHLER und SAINTE CLAIRE DEVILLE (*A. ch.* [3] 49, 66 [1856]) die allotrope Modifikation, das krystallisierte Silicium, fanden. Volle Klarheit herrscht auch heute noch nicht in bezug auf das graphitartige Silicium und die flußsäurelösliche, von MOISSAN und SIEMENS (*C. r.* 138, 1209 [1904]) entdeckte Modifikation.

Vorkommen. In freiem Zustande kommt das Silicium in der Natur nicht vor; dagegen ist sein Oxyd (Siliciumdioxyd, Kieselsäure) ein wichtiger Bestandteil vieler Gesteinsarten entweder als solches oder in Form seiner Salze, hauptsächlich an Alkalimetalle, weiter an Calcium, Magnesium, Aluminium oder Eisen gebunden. Ferner bildet die Kieselsäure im Pflanzenreich einen unentbehrlichen Bestandteil der meisten Pflanzen, insbesondere der Gräser, Schachtelhalme, und findet sich auch im Stroh der Getreidearten. Auch in den Bindegeweben des tierischen Körpers finden sich Siliciumverbindungen.

Gewinnung. Die älteren Gewinnungsmethoden des amorphen Siliciums durch Reduktion der Kieselsäure mit Metallen, z. B. Magnesium, Zink und Aluminium, oder

der Halogenverbindungen mit Alkalimetallen haben nur noch historisches Interesse. Die technische Herstellung erfolgt heute ausschließlich durch Reduktion von Kieselsäure im elektrischen Ofen.

BERZELIUS verwendet Siliciumchlorid oder -fluorid und metallisches Kalium. SAINT-CLAIRE-DEVILLE nimmt Natrium anstatt Kalium. Die Methode wurde von HEMPEL und HAAS (Z. anorg. Ch. 23, 32 [1901]) verbessert.

BERZELIUS ersetzte das schwer zu handhabende gasförmige Fluorid durch die festen Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure. Er erhitzte das Kaliumsalz mit metallischem Kalium, und WÖHLER führte die Reduktion des Natriumsalzes mit metallischem Natrium durch. Die Reduktion mit Magnesium geht besonders gut. GATTERMANN (B. 22, 186 [1889]) empfiehlt, Sand mit Magnesium zu reduzieren, und WINKLER (B. 23, 2652 [1890]) empfiehlt für die Darstellung des Siliciums einen Zusatz von überschüssiger Magnesia, wodurch die Intensität der Reaktionen vermindert wird. Die Magnesia wird nach der Reduktion mit Salzsäure herausgelöst und das lockere amorphe Silicium durch Schlämmen vom Sand getrennt. Ausführlichere quantitative Untersuchungen über die Reduktion des Siliciumdioxids mit Magnesium hat VIGOROUX (A. ch. [7] 12, 153 [1897]) ausgeführt. Er fand, daß Reinheit und Trockenheit der Ausgangsmaterialien für die Erzeugung reinen Siliciums erforderlich sind. Da die Reaktion $\text{SiO}_2 + 2 \text{Mg} = \text{Si} + 2 \text{MgO}$ sehr stürmisch verläuft, ist der von WINKLER vorgeschlagene Zusatz von Magnesia zweckmäßig. Nach diesen Verfahren erhält man ein Silicium von 96–97%. Reines Silicium kann man durch Verwendung noch reinerer Ausgangsmaterialien erhalten, nämlich durch Verwendung gefällter Kieselsäure an Stelle von Quarzsand und chemisch reinen Magnesiums.

Krystallisiertes Silicium stellt DEVILLE (A. ch. [3] 43, 27 [1855]) durch Schmelzelektrolyse von unreinem, siliciumhaltigem Natriumaluminiumchlorid dar. Das Silicium wurde durch Behandlung der Schmelze mit Salzsäure in Form glänzender krystallinischer Blättchen erhalten. WÖHLER (A. 97, 266 [1856]; 102, 382 [1857]) erhält krystallisiertes Silicium durch Einwirkung von Natriummetall auf siliciumhaltigen Kryolith im hessischen Tiegel und Auflösung des entstandenen Aluminiums mit Salzsäure. Nach seiner Vorschrift schmilzt man 1 Tl. Aluminium mit 20 Tl. Natriumsiliciumfluorid und behandelt die erkaltete Schmelze mit Salzsäure und Flußsäure. VIGOROUX (A. ch. [7] 12, 55) erhitzt 125 g Aluminium mit 40 g Kaliumsiliciumfluorid $\frac{1}{2}$ Stunde im PERROTSchen Ofen und erhält etwa 50 g reines Silicium. Geschmolzene Metalle, wie Aluminium, Zinn, Silber und Zink, lösen, wie oben schon erwähnt, Silicium und scheiden es in der krystallisierten Form aus. Auf diese Weise gelingt es, amorphes Silicium in krystallisiertes überzuführen.

In der Schmelzflußelektrolyse stellt DEVILLE aus einem Gemenge gleicher Teile Fluornatrium und Fluorkalium und Kieselsäure krystallisiertes Silicium dar. Es zeigte sich aber bald, daß sich die elektrolytische Darstellung für das Silicium nicht eignet.

KÜHNE (D. R. P. 147871) hat das GOLDSCHMIDTSche Verfahren zur Siliciumdarstellung angewendet. Er entzündet ein Gemenge von 400 g Aluminium, 500 g Schwefel und 360 g SiO_2 , das zweckmäßig mit einer Schicht Magnesia bedeckt wird, mit einer Zündkirsche, wobei Aluminiumsulfid entsteht, in dem Krystalle von Silicium eingebettet sind.

Gegenwärtig kommt für das Silicium eigentlich nur die elektrothermische Darstellung in Betracht. MOISSAN fand, daß beim Verflüchtigen von Kieselsäure im elektrischen Ofen in dem Kohlentiegel Siliciumkrystalle entstehen. Später behandelte er ein Gemisch von Bergkrystall mit Kohlenpulver in einem an einem Ende geschlossenen Kohlenzylinder, wobei er an dessen Boden einen Ring von schwarzglänzenden Krystallen erhielt. Diese wurden nur von einer Mischung von Salpetersäure und Flußsäure angegriffen. Sie ließen sich aus geschmolzenem Zink umkrystallisieren.

Die Erzeugung des sog. metallischen Siliciums (d. i. die technische Bezeichnung der Ferrosilicium- [FeSi] Sorten mit über 90% Si) im Großbetriebe kann als der technische Grenzfall der Gewinnung hochgradigen Ferrosiliciums angesehen werden. Da dessen Erzeugung (vgl. Bd. X, 511) nicht dauernd durchführbar ist, sondern periodisch aus ofentechnischen Rücksichten 50–75%iges Ferrosilicium gemacht werden muß, so sei die Darstellung bei diesem (S. 511) erörtert.

Neben der direkten Darstellung des Siliciums aus Quarz und Kohle kommt noch die von der CARBORUNDUM-GESELLSCHAFT, Niagarafalls U. S. A., ausgeübte in Betracht. In einem Carborundumofen (s. Bd. III, 282) von 900 KW wird der erhitzende Kern zunächst mit einer Schicht von gekörntem Quarzsand und sodann mit einer Mischung von 3 Tl. Carborundum und 4 Tl. Quarzsand umgeben, wobei Reaktion nach der Gleichung $2 \text{CSi} + \text{SiO}_2 = 3 \text{Si} + 2 \text{CO}$ eintritt. Das entstehende Silicium

wird abgestochen und in Blöcken von 300–400 kg gewonnen. Es enthält 90–97 % Si; der Rest ist Eisen und Aluminium.

Die Anlagekosten einer 6000-KW-Anlage sowie die Gesteungskosten für 1 t Silicium sind auf Seite 515 angegeben. Der Vorkriegspreis für 1 t 95 % iges Ferrosilicium betrug 500–800 M.; die erzeugten Mengen beliefen sich jährlich auf 800–1000 t.

Verwendung. Das Silicium wird als Zusatz in der Eisenindustrie gebraucht, u. zw. in Form von Ferrosilicium (s. d.). Weiter verwendet es NEUMANN (*St. u. E.* 28, 356 [1908]) als Reduktionsmittel an Stelle von Aluminium. GOLDSCHMIDT (Bd. I, 331) erhöht seine Wirksamkeit, indem er es mit Calcium mischt oder legiert. Die Hauptverwendung des Siliciums ist zur Erzeugung von Wasserstoff, den es aus Wasser, dem etwas Alkali zugesetzt ist, leicht entbindet; es hat, namentlich für militärische Zwecke, den Vorteil des ungefährlichen und leichten Transports. 28 kg Silicium erzeugen theoretisch 7 kg Wasserstoff (s. Wasserstoff).

Ein Verfahren zur Herstellung von Siliciumüberzügen zum Schutze eiserner Gebrauchsgegenstände gegen Einwirkung von Säuren u. dgl. schützt das D. R. P. 302 305 der BOSNISCHEN ELEKTRIZITÄT A.-G. Nach diesem werden die zu überziehenden Stücke in heißem Zustande mit Halogen- oder Halogenwasserstoffverbindungen des Siliciums nötigenfalls in Gegenwart von geeigneten, die Siliciumabscheidung bewirkenden oder fördernden Stoffen behandelt.

Analyse. Das Silicium wird als SiO_2 bestimmt; qualitativ kann es somit als Kieselskelett in der Phosphorsalzperle erkannt werden. Bei geringen Mengen im Roheisen und in manchen Silicaten versagt die Reaktion; dagegen geben wieder andere Mineralien die charakteristische Skeletterscheinung, z. B. Monazit, Apatit und Spinell. Es empfiehlt sich daher, die auf Silicium zu prüfenden Verbindungen mit Soda zu schmelzen, mit Salzsäure anzusäuern und erst den unlöslichen Rückstand mit der Phosphorsalzperle zu prüfen. Die quantitative Bestimmung des Siliciums geschieht als SiO_2 nach Entfernung der basischen Bestandteile durch mineralische Säuren. Zweckmäßig wird hierbei die Reinheit der Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure geprüft.

Taussig.

Siliciumbronze ist keine Bronze im eigentlichen Sinne, sondern ein durch Silicium desoxydiertes Kupfer, in dem sich allerdings dann noch Spuren von Silicium finden. Die Wirkung des Siliciumzusatzes beruht aber mindestens zu einem großen Teil nicht auf seiner Anwesenheit in der fertigen Legierung, sondern auf der Desoxydation. Das Material ist gut gießbar, zeigt hohe Festigkeitsziffern und hat dabei noch eine recht gute Dehnbarkeit. Es findet Verwendung zu Telegraphen- und Telephondraht; trotzdem die Leitfähigkeit auch durch die vorhandenen Spuren von Silicium schon merklich herabgesetzt wird, nimmt man diesen Nachteil mit in Kauf wegen der hohen Zerreißfestigkeit, die bis zu über 80 kg/qmm steigt.

E. H. Schulz.

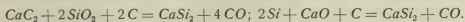
Siliciumlegierungen. Hier ist in erster Linie Ferrosilicium zu erwähnen; Calciumsilicid und Kupfersilicium sind von geringer Bedeutung.

Siliciumcalcium (Calciumsilicid). In der Literatur (s. die Zusammenstellung von HÖNIGSCHMID) sind die Verbindungen Ca_3Si_2 und CaSi_2 erwähnt, die durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhalten werden können. Bei der Reduktion eines Gemisches von Quarz, Kalk und Kohle im elektrischen Ofen bilden sich neben CaSi_2 immer beträchtliche Mengen Calciumcarbid und freies Silicium.

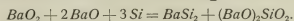
Für die Herstellung des Calciumsilicides benutzt man zweckmäßig die von TH. GOLDSCHMIDT in den *D. R. P.* 199193 und 204567 angegebenen Verfahren, wonach ein Gemisch von Kalk und Silicium ev. unter Zusatz von Flußmitteln wie Flußspat oder Chlorcalcium entweder im Windofen oder im elektrischen Ofen erhitzt wird (vgl. auch HÖNIGSCHMID, *M.* **30**, 497 [1909]):



Nach dem *D. R. P.* der CIE. GÉNÉRALE D'ÉLECTRO-CHIMIE DE BOZEL kann man das Calciumsilicid auch herstellen, indem man Calciumcarbid, Kieselsäure und Kohle umsetzt oder Silicium auf ein Gemisch von Kalk und Kohle einwirken läßt:



MERK mischt (*D. R. P.* 215609) metallisches Silicium oder Ferrosilicium (*D. R. P.* 217551) mit Superoxyden und Oxyden der Erdalkaligruppe derart, daß durch Initialzündung die Masse von selbst abbrennt und das Silicid in regulinischer Form entsteht. Das Verfahren ist für die Gewinnung von Bariumsilicid anwendbar.



E. BERGER (*C. r.* **170**, 1492) hat neuerdings das technische Calciumsilicid an Stelle von Aluminium als Thermit wieder (vgl. Bd. **I**, 331) vorgeschlagen, da es billiger als Aluminium sein soll. Ein Gemisch von 60 Tl. Salpeter und 40 Tl. Calciumsilicid läßt sich durch jede Flamme entzünden und stellt eine Zündkirsche dar, die bei der Verbrennung sehr hohe Temperaturen liefert. Sie diene z. B. zur Entzündung der in der französischen Marine benutzten Nebelbomben (*C. r.* **171**, 29), bestehend aus einem Gemisch von Zinkstaub, Kieselgur und Acetylentetrachlorid oder Tetrachlorkohlenstoff.

Ferrosilicium, Eisensilicid, Siliciumeisen, abgekürzt FeSi , ist das technisch wichtigste Silicid. Über die Verbindungen des Eisens mit Silicium gibt die Untersuchung von TAMMANN und GÜRTLER (*Z. anorg. Ch.* **47**, 163) ein Zustandsdiagramm, das im Bd. **IV**, 331 wiedergegeben ist. Als chemische Individuen werden die Eisensilicide Fe_2Si , Fe_3Si_2 , FeSi und FeSi_2 angesehen, deren Herstellung und Reinigung im Buch von HÖNIGSCHMID, Carbide und Silicide, S. 209 ff. beschrieben ist.

Das technische Ferrosilicium enthält bei 20% *Si* nur das Silicid Fe_2Si ; bei 20–30% *Si* die Silicide Fe_2Si und FeSi ; bei 33–50% die Silicide FeSi und FeSi_2 ; bei über 50% *Si* ist FeSi_2 neben freiem *Si* vorhanden. Die Eigenschaften des technischen Ferrosiliciums werden durch den *Si*-Gehalt bedingt. Mit steigendem *Si*-Gehalt geht die Farbe von Silberweiß ins Dunkelgraue über; die spez. Gew. fallen, nach DE CHALMOT 6,8 (12% *Si*), 6,36 (25% *Si*), 4,85 (46% *Si*); die magnetischen Eigenschaften nehmen ab. Fe_2Si und FeSi sind magnetisch, FeSi_2 nicht mehr. Die Schmelztemperatur steigt mit dem *Si*-Gehalt. 26% iges Ferrosilicium schmilzt bei etwa 1200°, über 32% iges nur im elektrischen Flambogen. Die Härte steigt, erreicht bei 33% *Si* einen Höhepunkt und fällt dann wieder. Der Widerstand gegen chemische Reagenzien ist groß und ändert sich mit dem *Si*-Gehalt. Salpeter- und Schwefelsäure greifen es nicht an, Salzsäure löst 50% iges Ferrosilicium nicht mehr. Flußsäure löst alle Sorten. Gegen Ätzalkalien verhält sich seine Widerstandsfähigkeit umgekehrt wie diejenige gegen die Salzsäure; bei 50% *Si*-Gehalt wird es noch nicht angegriffen.

Geschichtliches. Das erste Ferrosilicium hat BERZELIUS im Jahre 1810 durch Zusammenschmelzen von Eisenspänen mit Kohlenpulver in Form magnetischer Eisenkönige erhalten, die sich erst beim Erhitzen in verdünnter Säure lösten. Der erste Versuch ergab einen Rückstand von 3,5%, der zweite von 19%, ein dritter von 6% Kieselsäure. BERZELIUS fand auch, daß die beim Kochen mit Säure entwickelte

Menge Wasserstoff größer war, als ein gleiches Gewicht Eisen erzeugt hätte. Er deutete beide Vorgänge richtig; den ersten als Reduktion der Kieselsäure durch Kohle unter Bildung von Silicium und den zweiten als Einwirkung des Siliciums auf die Schwefelsäure unter Bildung von Kieselsäure und Wasserstoff. 1811 wiederholte STROHMAYER den Versuch von BERZELIUS in größerem Maßstabe und bewies durch Vergleichen mit den Eigenschaften eines ohne Quarzzusatz erhaltenen Schmelzproduktes, daß die gegenüber Eisen größere Widerstandsfähigkeit des Schmelzproduktes auf dessen Siliciumgehalt beruht.

M. VALDON hat im Jahre 1875 in Tête noir Ferrosilicium im Hochofen dadurch hergestellt, daß er den Ofen sehr heiß gehen ließ; die angewendete Gebläsetemperatur betrug 800–900°; die austretenden Gichtgase hatten 400–500°. Der Brennstoffverbrauch pro *t* Ferrosilicium stieg mit steigendem Prozentgehalt an Silicium. Während bei 1 % Ferrosilicium pro *t* Eisen 100 *kg* Kohle erforderlich waren, stieg der Kohlenkonsum auf 300 *kg* für einen Gehalt von 12 % *Si*. Die steigenden Schwierigkeiten bei der Erzeugung der Sorten mit höherem *Si*-Gehalt begrenzen die Erzeugungsmöglichkeit im Hochofen bei 20 % *Si*-Gehalt. Höhere *Si*-Konzentrationen können nur im Elektroofen erzeugt werden.

Die Geschichte der Ferrosiliciumerzeugung ist daher verknüpft mit den bahnbrechenden Arbeiten MOISSANS und seiner Schüler, und ihre technische Entwicklung hängt innig zusammen mit der durch die Carbiderzeugung (s. Bd. III, 177) ausgearbeiteten elektrischen Ofenpraxis. Der Carbiderzeugung als einfachstem elektrothermischen Schmelzprozeß schließt sich die Ferrosiliciumerzeugung als nächst-einfacher Prozeß an. Dort, wo um das Jahr 1900 für brachliegende Carbidöfen Beschäftigung gesucht wurde, wurde in vielen Fällen die Ferrosiliciumerzeugung aufgenommen. Diese Beschäftigungslosigkeit der Carbidfabriken trat in Frankreich infolge der Aufrechterhaltung von BULLIERS Carbidpatent im Jahre 1898 ein, in anderen europäischen Ländern 1–2 Jahre später, infolge der damaligen Carbidkrise. Man versuchte die Erzeugung verschiedener Ferrolegerungen, Ferrochrom, Ferromangan, Ferrosilicium. Doch nur die Fabrikation des letzteren entsprach den gestellten Erwartungen. Man erzeugte zunächst eine Legierung mit 25 % *Si*, ging später auf 50 %, dann auf 75 % und erzeugte schließlich auch 95–98 %ige Sorten. Die Ferrosiliciumerzeugung ist wichtig für die Entwicklung des elektrischen Ofens. Die niedrigprozentigen Sorten können als Übergang zur Elektrorohisenerzeugung angesehen werden. Die Lösung dieses Problems und noch mehr die Erzeugung der höhergrädigen Sorten wurde bedeutungsvoll für die Ausgestaltung der Technik des Elektroofens.

Beim Übergang zur Erzeugung höherprozentiger Sorten entstanden unerwartete Schwierigkeiten. Zunächst konnten sich die Stahlwerke nicht einmal an die 25 % ige Sorte wegen ihres hohen *Si*-Gehaltes gewöhnen. Als später die Stahlwerke die Vorteile des hochprozentigen Ferrosiliciums für ihre Zwecke zu würdigen wußten und ein noch höherprozentiges Ferrosilicium verlangt wurde, wurde zur Erzeugung des 50 % igen übergegangen. Als dieses auf den Markt kam, ereigneten sich folgenschwere Vergiftungserscheinungen und Explosionen, welche als eine Eigentümlichkeit der Sorten von 40–65 % *Si*-Gehalt erkannt wurden.

Eine direkte Verbindung von Carbid- und Ferrosiliciumerzeugung ist das Verfahren von RATHENAU, *D. R. P.* 122 266, das bei der Carbiderzeugung die Entfernung des Siliciums, welches mit Unrecht als ein sehr schädlicher Bestandteil des Carbids angesehen wurde, mittels Zusatzes von Eisen bewirkt. Es wurde zunächst Ferrosilicium und dann Carbid abgestochen.

Gewinnung. Die Gewinnung der niedrigprozentigen Ferrosiliciumsorten erfolgt im Hochofen (Bd. IV, 398). Die hochprozentigen (über 20% Si-Gehalt) Ferrosiliciumsorten werden dagegen ausschließlich im elektrischen Ofen erzeugt. Auf diesem Gebiete ist eine Reihe von Patenten genommen worden.

Im A. P. 602275 erhielt CHALMOT ein Stoffpatent; dessen Patentsanspruch I schützt ein Eisensilicid von der Formel Fe_3Si_2 mit annähernd 25% Si-Gehalt und Patentsanspruch II ein Eisensilicid, welches über 25% Si enthält und aus einer Mischung von Fe_3Si_2 und $FeSi_2$ in verschiedenen Verhältnissen besteht. Ferner erhielt CHALMOT das Verfahrenpatent A. P. 602976, welches die Erzeugung von Ferrosilicium von 25% und 50% im elektrischen Ofen schützt. BORCHERS und DORSEMAN (Z. Elektrochem. 1902, 702) wollen blendische Pyrite im elektrischen Ofen mit Quarz, Kohle und Eisen verschmelzen; dabei soll das Zink abdestillieren und Ferrosilicium abgestochen werden. GIN (D. R. P. 143 506) beabsichtigt die Gewinnung von Ferrosilicium neben Oxyden der Alkalien bzw. Erdalkalien im elektrischen Ofen aus den Silicaten mit beschränktem, nur für die Reduktion der Silicate genügendem Kohlenzusatz. Ferner will GIN (A. P. 712725 und D. R. P. 139306) die wertlosen Schlacken von sauren Martinöfen für die Ferrosiliciumfabrikation verwerten. ACKERMANN (D. R. P. 94504) patentiert die Erzeugung von Metalllegierungen und Reinetallen durch Reduktion mittels Sulfide. Für die Ferrosiliciumerzeugung würden darnach Pyrite mit Quarz geschmolzen werden. AMBERG (St. u. E. 1904, 375) hat diese Versuche nachgeprüft und unbefriedigende Resultate erhalten. KELLER (E. P. 24235 [1901]) will die Erzeugung von hochprozentigem Ferrosilicium in 2 verschiedenen Stufen vornehmen. Entweder dadurch, daß er Eisen und Silicium getrennt herstellt und sie dann erst im elektrischen Ofen verschmilzt, oder dadurch, daß er niedrigprozentiges Ferrosilicium mit Kieselsäure und Kohle in ein höherprozentiges Ferrosilicium verwandelt. Beide Verfahren haben Nachteile. E. W. HOPKINS (D. R. P. 138808) beabsichtigt die Darstellung möglichst kohlefreier Metalle, Metalloide oder Verbindungen auf schmelzflüssigem Wege durch Einwirkung des kohlenstoffhaltigen Metalles auf hoherhitztes Metalloxyd. Auf diese Weise soll der überschüssige Kohlenstoff der Metalle oxydiert und kohlenstofffreie Kondensate aus der Oxydschicht ablaufen gelassen oder abgestochen werden. PRICE (A. P. 861 224 und 873 328) bringt keine neuen Ideen, außer die Verwendung von Carborundum und Siloxikon als Ofenfutter. TONE (A. P. 842 273) schützt die Darstellung von Siliciden im allgemeinen ohne wesentliche Neuerungen. Ein zweites Patent von TONE (A. P. 833 427) schlägt die Verwendung von Carborundum und Siloxikon als Ausgangsmaterial für Ferrosilicium vor, insbesondere die Verwertung der unverkäuflchen Abfallprodukte, wie des amorphen Carborundums und der Weißmasse. Die Idee, Kieselsäure mit Carborundum zu reduzieren, hat schon MOISSAN (Elektrischer Ofen, 1897, S. 202—204) vorgeschlagen; auch STRAUB benutzt sie in seinen oben angeführten Patenten, und SCHEIDT (D. R. P. 108817) hat sich dieselbe Idee schützen lassen.

Das Wesentliche für die Ferrosiliciumerzeugung hatten die Erfinder vorstehender Verfahren noch nicht erkannt. Es besteht darin, unter Anwendung möglichst reiner Ausgangsmaterialien den Ofenprozeß möglichst einfach zu gestalten. Der Gedanke der gleichzeitigen Darstellung verschiedener Stoffe, wobei das Ferrosilicium als Nebenprodukt sehr billig oder kostenlos abfallen soll, hat sich bisher immer als Trugschluß erwiesen. Das Auftreten von Schlackenflüssen ist bei solchen Prozessen unvermeidlich. Dadurch entstehen Wärmeverluste; der Betrieb wird erschwert und durch Unterbrechungen u. s. w. unrationell.

Die in der Carbid- sowie in der Ferrosilicium-Industrie gesammelten Erfahrungen lassen sich in dem Satze zusammenfassen: Schnellstes Anstreben und möglichste Erhaltung des Ofengleichgewichtes. Somit Vermehrung aller Faktoren, welche das Beharrungsvermögen des Gleichgewichtszustandes erhöhen, und tunlichste Ausschaltung derjenigen Faktoren, die dieses Beharrungsvermögen stören. Aus diesem Satze ergeben sich im wesentlichen folgende Forderungen:

1. Anwendung reiner Rohmaterialien;
2. gute Ofenwartung, insbesondere gleichmäßiges Decken und gleichmäßige Entgasung.
3. Anwendung großer Ofeneinheiten mit großer elektrischer Kapazität und genügender Dimensionierung.

Die Rohmaterialien der Ferrosiliciumerzeugung sind: Kohlenmaterial, Quarz, Eisenmaterial und Elektroden.

1. Kohlenmaterial. Als Kohlenmaterial kommen in der Reihenfolge ihrer Eignung in Betracht: Holzkohle, Ölkoks, Koks oder Anthrazit. Am vorteilhaftesten ist die Verwendung von Holzkohle; sie enthält den Kohlenstoff in lockerer Form, der im Schmelzprozeß besonders leicht aufgenommen wird, und ist mit Ausnahme des Ölkokes das aschenärmste Material mit ungefähr 2—6% Aschengehalt. Ein anderes sehr wertvolles Material ist der Ölkoks, welcher mit ungefähr 1% von

allen Kohlensorten der aschenärmste ist. Sein Nachteil ist der, daß der Kohlenstoff im Gegensatz zur Holzkohle in schwer aufnehmbarer Form vorhanden ist. Seine Verwendbarkeit wird durch den Preis geregelt. Koks ist dem Anthrazit vorzuziehen, weil er voluminöser ist. Von beiden, sowohl vom Koks als Anthrazit, sind Stücke dem Staub vorzuziehen, weil letzterer oft sehr aschenreich ist. Als Verunreinigungen enthält die Kohle Schwefel, Phosphor, Kalk und Eisen.

Der Schwefel der Kohle ist zum Teil als Pyritschwefel vorhanden und verbrennt während des Prozesses selbst. Bei Verwendung von Eisenmaterial in Form von Pyritrückständen mit über 2% Schwefel ist eine Steigerung des Schwefelgehaltes des Ferrosiliciums nicht nachweisbar. Alle Kohlensorten enthalten ungefähr 0,01% Phosphor. Dieser kann vernachlässigt werden. Kalk ist als Schlackenbildner schädlich; daher ist es zweckmäßig, die Asche auf Calciumgehalt zu prüfen. Der Eisengehalt der Kohle schadet nicht, ist aber bei der Erzeugung von hochprozentigen Ferrosiliciumsorten in Betracht zu ziehen. Besonders bei der Erzeugung von Reinsilicium kann er die Hochgradigkeit ungünstig beeinflussen.

II. Quarz. Guter Quarz enthält 96–98% SiO_2 , ist aber bis zu 90% SiO_2 verwendbar. Für den Dauerbetrieb nimmt man im allgemeinen nicht Quarze mit einem geringeren Gehalt als 93%, weil das Auftreten von Schlacken den Betrieb stört. Als Quarzsorten kommen in Betracht: Quarzstücke, wie sie in der Natur als kristallinisches Massengestein oder als Findlinge in Flußläufen vorkommen. Weniger geeignet ist Flußsand wegen seines Gehaltes an Hydratwasser, dessen Austreibung auf Kosten der Ofenökonomie geht.

Die Verunreinigungen des Quarzes sind: Phosphor, Schwefel, Kalk, Magnesia und Tonerde. In Stückquarzen ist kaum mehr als 0,02% Phosphor enthalten; Flußsand ist meist etwas reicher an Phosphor. Der Schwefel des Quarzes wird im Gegensatz zu demjenigen der Kohle im Ofen nicht abgetrieben. Der Schwefel ist hier gewöhnlich in Form schwer reduzierbarer Erdalkalisulfate vorhanden und geht ins Produkt über. Kalk, Magnesia und Tonerde sind auch hier Schlackenbildner. Es gilt wiederum das von ihnen bei der Kohle und beim Carbid Gesagte. Die Eignung eines Quarzes zur Ferrosiliciumerzeugung in bezug auf seine Verunreinigungen durch diese Substanzen kann nur im Zusammenhang mit der Kohlenanalyse festgestellt werden.

III. Eisenmaterial. In der Praxis sieht man von der Verwendung der Eisenerze ab, weil die ihnen anhaftenden Gangarten den Betrieb wesentlich erschweren, und verwendet Stahl- und Schmiedeeisenabfälle. Diese sind namentlich wegen ihres geringen Phosphorgehaltes bis zu 0,02–0,1% Phosphor geeignet, während sich Gußeisenabfälle wegen ihres höheren Phosphorgehaltes von 1% und mehr nicht eignen. Ein Teil des Phosphors verflüchtigt sich nämlich bei hoher Spannung und Überschuß an Kohlenstoff; man findet daher im Flugstaub der Öfen Phosphor bis 0,4% angereichert. Auch Schlacken nehmen den sich verflüchtigenden Phosphor auf und reichern sich mit ihm an, wodurch auch das Ferrosilicium phosphorreicher wird. Dieser Phosphorgehalt erreicht nach einigen Tagen ein Maximum, welches dann konstant bleibt. Als Verunreinigung der Späne kommen noch Mangan und Kupfer in Betracht, von denen sich das erstere namentlich bei höherer Spannung verflüchtigt, während das Kupfer, welches zeitweilig vorkommt, von Verunreinigungen der Eisendrehspäne stammt und in das Ferrosilicium übergeht.

Die gefährlichsten Verunreinigungen der Rohmaterialien sind Phosphor, Arsen, Schwefel; sie gehen hauptsächlich als Phosphide, Arsenide und Sulfide des Calciums in das Ferrosilicium über und erzeugen in Berührung mit Wasser (Feuchtigkeit der Luft) unter Zerfall des ursprünglich stückigen Ferrosiliciums unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff. Das Auftreten dieser Gase hat wiederholt zu gefährlichen Explosionen und Vergiftungen Anlaß gegeben. Aus diesem Grunde sind die Rohmaterialien sorgfältig auf diese Verunreinigungen zu prüfen.

Ferrosiliciumbetrieb.

Die für den Ferrosiliciumbetrieb verwendeten Öfen und Hilfsmittel sind ähnlich denen des Carbidbetriebes. Ursprünglich hat man auch die Carbidöfen für den Ferrosiliciumbetrieb verwendet; erst allmählich erkannte man die Eigenheiten des letzteren. Wir wollen die Unterschiede zwischen Carbid- und Ferrosiliciumbetrieb hervorheben und an Hand derselben die durch sie bedingten Abänderungen erwähnen. Zur Erleichterung des Überblickes kann man beim Ferrosiliciumprozeß folgende Phasen unterscheiden:

1. Vorbereitung der Mischung, 2. Beschickung des Ofens, 3. den eigentlichen Schmelzprozeß im Ofen, 4. Entfernung des erschmolzenen Ferrosiliciums aus dem Ofen, 5. Schlackenbildung.

1. Vorbereitung der Mischung. Im Gegensatz zum Carbidbetrieb, wo nur zwei Rohmaterialien, Koks und Kalk, in Betracht kommen, die eine beliebig innige Mischung gestatten, gibt es beim Ferrosiliciumbetrieb 3 Rohstoffe, die wegen der Eigenheiten des Eisenmaterials keine innige Mischung gestatten. Man hilft sich durch Aufschichten von Haufen der Kohle-Quarz-Mischung, auf denen man die

zugehörige Menge Eisenspäne gleichmäßig verteilt. Als man im Anfang mit kleinen Ofenaggregaten von etwa 500 PS arbeitete, mußte man Kalk und Kohle zu erbsen- bis nußgroßen Stücken granulieren und Eisendrehspäne verwenden, während man sich bei großen Ofeneinheiten den Vorteil grobstückiger Mischungen zunutze macht, die das Entweichen des Kohlenoxydes erleichtern, indem man Kalk und Quarz in faustgroßen, das Eisen in 5 kg großen Stücken zusetzt.

2. Beschickung des Ofens. Das Beschicken erfolgt durch schaufelweises Eintragen der Materialien in den Arbeitsherd. Der durch Stromschluß entstehende Lichtbogen muß gedeckt gehalten werden. Er wird dadurch einerseits von der Mischung gekühlt; andererseits wird der Luftzutritt vermieden, und ev. im Lichtbogen verdampfende Stoffe werden in der Mischung wieder kondensiert. Während beim Carbidprozeß hauptsächlich Kalk verdampft, somit das Produkt höhergrädig wird, verdampft beim Ferrosilicium hauptsächlich das bereits erzeugte elementare Silicium, wodurch das Endprodukt minderwertig wird.

3. Eigentlicher Schmelzprozeß. Der eigentliche Ferrosiliciumschmelzprozeß unterscheidet sich, vom Standpunkt der elektrischen Leitfähigkeit betrachtet, von dem des Carbides dadurch, daß bei letzterem die Mischung der Rohmaterialien als ein homogener Leiter angesehen werden kann, da der heiße Kalk und die heiße Kohle in ihrer Leitfähigkeit nicht sehr differieren und auch das geschmolzene Carbid ein guter Leiter ist. Dagegen haben wir im Ferrosiliciumofen einerseits das schon in der Kälte gut leitende Eisen, andererseits den Quarz, der auch im geschmolzenen Zustande Nichtleiter bleibt. Die in der Beschickung vorhandene wechselnde Menge dieser beiden übt einen großen Einfluß auf den Betrieb aus, der auch durch zufällige Vorkommnisse, wie Entmischung der Beschickung, noch erhöht werden kann. Außerdem ist ein wesentlicher Unterschied, daß das geschmolzene Carbid zähflüssig und spezifisch leichter ist, während das geschmolzene Ferrosilicium dünnflüssig und spezifisch schwer ist, sich infolgedessen am Boden des Ofens ansammelt. Dies bedingt eine Änderung der Ofenkonstruktion und eine Änderung im Betrieb. Die Änderung der Ofenkonstruktion ist die, daß man den Ofen dichter halten muß, damit das leichtflüssige Material nicht verloren geht. Dieses Ofendichten kann dadurch bewirkt werden, daß man das in die Fugen einsickernde Schmelzprodukt durch Abkühlung der Ofenwand, wie Anspritzen mit Wasser, zum Erstarren bringt und auf diese Weise das Ferrosilicium selbst als Dichtungsmittel verwendet.

Die Betriebsart kann geändert werden durch Übergang des gemischten Lichtbogen-Widerstandsbetriebes zum reinen Widerstandsbetrieb. Man erreicht dies durch Erhalten einer geschmolzenen Quarzschicht unterhalb der Elektrode, welche im Ofen einen entsprechenden Widerstand erzeugt, sofern reiner Quarz verwendet wird; anderenfalls entstehen leicht gut leitende Schlacken. Durch Entstehen dieser Quarzschicht kann der Widerstand so wachsen, daß kein Strom mehr durchgehen kann, wodurch es zu dem sog. Entlastungsphänomen kommt, da die betreffende Elektrode isoliert wird. Will man nun einerseits das Auftreten des Lichtbogens verhindern, andererseits es nicht bis zum Entlastungsphänomen kommen lassen, so muß auf Grund der Beobachtungen des Voltmeters die Chargierung geregelt werden: Steigt die Spannung zu weit, wird Kohle, sinkt sie unter ein gewisses Maß, wird Quarz zugegeben. Mit Hilfe dieses Indicators ist die Betriebsüberwachung nicht schwierig. Der große Vorteil dieser Arbeitsweise liegt in der Möglichkeit einer Erhöhung der Spannung, somit Vereinfachung und Verbilligung der Stromzuleitung ohne Auftreten des Ofendampfens. Die CARBORUNDUM-GESELLSCHAFT, Niagara falls U. S. A.,

soll einen 900 KW-Carborundumofen (reiner Widerstandsofen) für *FeSi*-Erzeugung verwenden (vgl. Bd. X, S. 503, Silicium).

4. Entfernung des erschmolzenen Ferrosiliciums aus dem Ofen. Für den Abstich kommen dieselben Mittel wie beim Carbid in Betracht, Abstiche von Hand oder der elektrische Abstich. Da das Material dünnflüssig ist, genügen kleine Abstichöffnungen; größere Abstichöffnungen werden nur gemacht, um die Schlacken aus dem Ofen zu entfernen. Aber gerade die Dünnflüssigkeit des Ferrosiliciums verursacht Ausbrechen oder Tropfen des Ofens, wodurch Tropfferrosilicium entsteht, welches wegen seiner Unansehnlichkeit schwer verkäuflich ist. Außer diesem normalen Abstich kommt noch bei kleinen Öfen ein diskontinuierlicher Prozeß vor, bei dem der Ofen als Tiegel möglichst lange benutzt, dann abgestellt und durch einen anderen ersetzt wird, wie die alten kleinen Öfen der Carbidindustrie. Bei großen Öfen erfolgt der Ferrosiliciumabstich ebenso wie beim Carbid elektrisch, unter Anwendung einer offenen Abstichbrust. Der Abstich bereitet hier weniger Schwierigkeiten; im Gegenteil treten solche eher beim Schließen der Abstichlöcher auf. Das geschieht im allgemeinen in derselben Art wie bei den Stahl- und Eisenöfen mittels feuchter, mit Sand und Quarz gemischter Tonpfropfen und unter Abspritzen des Abstichloches und der Ofenwand mit Wasser. Im Gegensatz zum Carbid wird das aus dem Ofen kommende Ferrosilicium meist nicht direkt in die Abstichwagen geleitet, sondern in dem Ofen vorgebauten Abstichmulden erkalten lassen, bevor es mittels Karren weitergeführt wird.

Das geschmolzene Ferrosilicium besitzt die Fähigkeit, auch stark unterkühlt noch flüssig zu bleiben; obwohl es bei 1800° schmilzt, erstarrt der Abstich bei 1400°, oft erst bei 1200°. Um die Handhabung des abgestochenen Ferrosiliciums zu erleichtern, bespritzt man es mit Wasser.

Das ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA sticht nach *D. R. P.* 246716 das flüssige Ferrosilicium in Wasser oder wässriger Lösung ab, und die unterhalb der Abstichzone gelegenen Teile des Ofenkörpers tauchen in die zum Abschrecken des Ferrosiliciums dienende Flüssigkeit ein. Hierdurch soll die Schwierigkeit für die Abstichmulde beseitigt werden und außerdem durch entsprechenden Anbau der Abstichmulde im Ofenkörper Kühlung der Sole und der gefährdeten Ofensohle erreicht und Durchbrüche vermieden werden. Das in Wasser abgestochene Ferrosilicium bleibt kompakt und zerfällt nicht, weil dadurch die Bildung großer Krystalle gehindert wird und eine mikrokristallinische Struktur entsteht. Bei Anwendung angesäuerten Wassers soll vollkommen blankes Metall erhalten werden.

5. Schlackenbildung und Entfernung. Schlackenbildung erfolgt durch Anwesenheit der bereits bei den Rohmaterialien angeführten Schlackenbildner: Kalk, Magnesia und Tonerde. Bei Anwendung von reinem Quarz stammen die Verunreinigungen hauptsächlich aus dem Kohlenmaterial. Die meist grünlich gefärbte, zähflüssige Schlacke besteht aus 60–70 % Kieselsäure, 30–40 % Kalk, Magnesia, Tonerde mit geringen Mengen Eisenoxyd, Manganoxyd und verschiedenen anderen Verunreinigungen. Das Auftreten großer Schlackenflüsse bewirkt einen unruhigen Ofengang; überdies sind die Schlacken im Vergleich zum Quarz gute elektrische Leiter und treiben daher die Elektroden im Ofen hoch. Sie werden durch Erweiterung der normalen Abstichlöcher aus dem Ofen abgezogen. Schlackenbildung beeinträchtigt die Wirtschaftlichkeit des Ofens. Nach Abstich größerer Schlackenmassen sinkt die Ofenausbeute infolge des Kühlens des Ofeninhaltes für die Dauer von 4–6 Betriebsstunden. Der Betrieb mit Holzkohle ist deshalb so einfach und wirtschaftlich, weil hier überhaupt weniger Verunreinigungen vorhanden sind und diese zum Teil noch

ins Ferrosilicium übergehen, während eine Schlacke entsteht, die im wesentlichen aus Alkalisilicaten zusammengesetzt, daher dünnflüssig ist und bei jedem einzelnen Abstich aus dem Ofen abfließt.

Die Schlackenbildung kann durch Überkohlung der Mischung vermindert werden. Die reduzierten Verunreinigungen gehen teilweise in das Produkt, teilweise verdampfen sie. Daher wird das Ferrosilicium verschlechtert. Das Ofendampfen vermehrt außerdem noch den Elektrodenverbrauch. Auch können gutleitende Krusten, ev. auch Bildung von Carborundum auftreten. Der Möglichkeit, den Schlackenbildner durch Überkohlern zu bekämpfen, sind somit enge Grenzen gezogen.

Erzeugung hochprozentiger Ferrosiliciumsorten (75—98 % *Si*-Gehalt). Der beschriebene Vorgang der Ferrosiliciumerzeugung muß für diese Sorten wegen der durch den höheren *Si*-Gehalt bedingten Eigenheiten des Produktes abgeändert werden. Der Schmelzpunkt des Ferrosiliciums steigt bei Erhöhung des *Si*-Gehalts, und die Unterkühlung, die bei den niederen Sorten beobachtet wird, tritt hier nicht mehr auf. Um der durch diese Umstände erhöhten Gefahr des Ausfrierens zu begegnen, müssen die elektrische Kapazität des Ofens und die Stromdichte an den Elektroden erhöht werden.

Nachstehende Zusammenstellung gibt diesbezügliche Angaben:

Siliciumgehalt	Elektrodenbelastung	Mindeste Herdbelastung
75 %	5—6 A/qcm	1200
95 %	7—8 "	1500

Auch die Abstichschwierigkeiten steigen mit steigendem *Schmelzpt.* und abnehmendem *spez. Gew.* Man wendet daher den elektrischen Abstich an. Die Bildung des minderwertigen Tropferrosiliciums findet hier nicht statt. Erstarrtes hochprozentiges Ferrosilicium verbindet sich mit darübergeschichtetem flüssigen zu einem einzigen homogenen, d. h. fugenlosen Block, der beim Bruch keine Schichtung zeigt. Schlacken verursachen bei diesem Betrieb große Schwierigkeiten; es muß daher mit möglichst reinem Material gearbeitet werden. Als Kohlenmaterial kommt eigentlich nur Holzkohle in Betracht. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln gelingt es dauernd, die Sorte mit 75 % *Si* zu erzeugen, dagegen ist es kaum möglich, das 95—97 % ige Produkt, das man technisch als Reinsilicium oder metallisches Silicium bezeichnet, im ständigen Betriebe darzustellen. Man hilft sich dadurch, daß man nach einiger Zeit, die durch das Auftreten von Betriebsschwierigkeiten bestimmt wird, auf die Erzeugung von 75 % igem oder noch niedrigerem Produkt übergeht.

Die Sorten über 80 % zeigen ein Ausblühen von Siliciumkristallen.

Ofenkonstruktion. Betreffs der Konstruktion der Öfen wäre zu erwähnen, daß, wie bereits bemerkt, anfangs Carbidöfen verwendet wurden, die natürlich mit saurem Ofenfutter ausgekleidet wurden. Hier zeigte sich auch bald das Bedürfnis nach größeren Ofeneinheiten. Ferner wurde auf die anderen Eigenheiten des Ferrosiliciumbetriebes Rücksicht genommen. Vor allem wurden die Öfen wegen der Dünnflüssigkeit des geschmolzenen Ferrosiliciums an den Ofenwänden und Ofenböden dichter gehalten, durch Ineinandergreifen der Steine, starke Verspannung und dickeren Eisenpanzer des Ofens. Bei kleinen Öfen ist die runde Form, bei großen die viereckige oder ovale Form zweckmäßig. An dem Ofenkörper bringt man gleich die Abstichmulden an. In Abb. 192 ist ein Ferrosiliciumofen dargestellt. Die Anwendung großer, geschlossener Öfen bewährt sich im Ferrosiliciumbetrieb nur bei Anwendung von Holzkohle und nur für die Erzeugung der niederen Sorten bis 50 % *Si*-Gehalt. Da aber im allgemeinen die Öfen auch für die Erzeugung der hochprozentigen von 75—98 % *Si*-Gehalt verwendet werden, wird von der Schließung des Ofens

abgesehen, obwohl Werke, die mit Rücksicht auf die Vorteile, welche das Schließen der Öfen bietet, unter Einhaltung der oben hierfür angegebenen Bedingungen mit dem geschlossenen Ofen sehr günstig arbeiten. Wegen der Vorteile der geschlossenen Öfen und deren Konstruktion wird auf Bd. III, 195 f. verwiesen. Betreffs der elektrischen Verhältnisse des Ofens sind zu beachten: Spannung, Ofenkapazität und Elektrodenbelastung. Da der Ferrosiliciumofen als Widerstandsofen betrieben werden kann, kann die Spannung gesteigert werden; man kann, um denselben Joule-effekt zu erzielen, bei Steigerung der Spannung Verminderung der Stromstärke, also auch der Elektrodenbelastung erreichen. Dadurch können bedeutende Ersparnisse in den Anlagekosten des für die Stromzuleitung erforderlichen Kupfermaterials erzielt werden. Hier zeigen sich auch Verschiedenheiten gegenüber dem Carbidbetrieb, wo man bei Steigern der Spannung gleichzeitig die Elektrodenbelastung steigern muß; dagegen muß man hier bei Abnehmen der Spannung die Elektrodenbelastung erhöhen. Dies kommt besonders zur Geltung bei niedrigen Spannungen. Während der Carbidprozeß noch mit 1–2 A bei 30–40 V arbeitet, verlangt infolge des größeren Wärmevermögens der Ferrosiliciumprozeß 6–8 A pro *qcm*. Im allgemeinen kommt eine Herdspannung unter 50–60 V nicht vor. Die zugehörige Stromdichte beträgt dabei 5–6 A pro *qcm*; bei 70–90 V beträgt sie 3–4 A; bei höheren Spannungen von 130–150 V kann man mit 2–3 A auskommen.

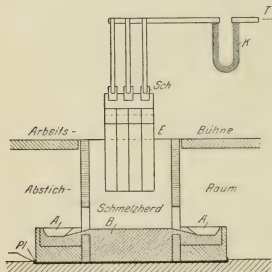


Abb. 192. Ferrosiliciumofen.

T Transformatorleitung; K Flexibles Kabel; Sch Anschlußschuh; E Elektrode; B Kohlenboden; Pl Eiserne Grundplatte.

bedingen Graphitelektroden infolge ihrer besseren Wärmeleitungsfähigkeit auch verschiedene Nachteile, insbesondere Wärmeverluste. Die Zunahme der elektrischen Ofenkapazität ist mit der Erzeugung der Sorten mit steigendem Si-Gehalt notwendig. In kleinen Öfen können die hochprozentigen Sorten überhaupt nicht mehr erzeugt werden. Es hat sich wohl herausgestellt, daß die übergroßen Öfen keine Vorteile mehr bieten, daß aber Öfen von 10000–12000 PS das Optimum der Ofeneinheit darstellen.

Zerfallen des Ferrosiliciums. Die Sorten von 30–65 % Si-Gehalt haben die Eigentümlichkeit, manchmal zu einem sandigen Pulver zu zerfallen. Die Ursache des Zerfalles ist noch nicht ganz klar; sie scheint teils chemischer, teils physikalischer Natur zu sein. Soweit sie chemischer Natur ist, scheint sie auf der Anwesenheit von Carbid zu beruhen; denn Calciumgehalt ist bei geringem Kohlenstoffgehalt des Ferrosiliciums nicht schädlich; ein Calciumsilicid mit 30 % Ca ist bekannt (s. o.). Aber nicht immer ist der Einfluß chemischer Natur; es ist erwiesen, daß er auch durch Überhitzung des bereits gebildeten Ferrosiliciums im Ofen entsteht, da man bei Verwendung derselben Rohmaterialien, bei denselben Stromverhältnissen, an demselben Tag abwechselnd festes und zerfallendes Ferrosilicium erhalten kann. Beim Anlassen eines Ofens erhält man meist festes, nach längerem Betrieb dagegen zerfallendes Ferrosilicium. Dieser Umstand scheint darauf hinzuweisen, daß das zerfallende Produkt durch Über-

Für die Ferrosiliciumerzeugung können dieselben Elektroden verwendet werden wie bei der Carbidfabrikation. Die Verwendung von Graphitelektroden wäre vorteilhaft, wenn sie mit Rücksicht auf den Preis angängig ist; allerdings

hitzung entsteht. Das feste Ferrosilicium ist homogen und matt glänzend; zerfallendes zeigt glänzende prismatische Krystalle, die in einer sandigen Masse von derselben chemischen Zusammensetzung eingebettet sind. Die Krystalldrüsen sind längs der Krystalle flach zerlegbar.

Das Verpacken und Brikettieren. Um das Ferrosilicium vor dem Zerfallen zu bewahren, hat man es durch Eintauchen in geschmolzenes Paraffin vor dem Einfluß der Luft schützen wollen. Die Tiegelgußstahlwerke verwenden ohne weiteres auch sandförmiges Ferrosilicium. In den Martinbetrieben fürchtet man zu großen Abbrand und brikettiert das sandige Ferrosilicium unter Zusatz von etwas Wasserglas unter dem Dampfhammer. Für den Versand wird das Ferrosilicium unmittelbar nach dem Auskühlen in Holzfässer oder Holzkisten verpackt. Zerfallendes Ferrosilicium wird, um es ungefährlich zu machen, mit Wasser bespritzt oder in Wasser gegeben und erst nach dem Trocknen an der Luft verpackt.

Lagerung und Transport. Wie bereits erwähnt, können beim Transport und der Lagerung von Ferrosilicium Explosionen und Gasvergiftungen auftreten, welche durch Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Acetylen entstehen.

DUPREZ und LLOYD (*St. u. E.* 1904, 962) berichten über einen Explosionsfall, bei welchem das untersuchte Ferrosilicium nachstehende Zusammensetzung hatte:

Si 59,40%, Fe 36,85%, Mn 0,08%, Al 2,73%, Ca 0,14%, Mg 0,17%, C 0,22%, S Spuren, P 0,056%.

Ausführliche Mitteilungen über die aus dem Ferrosilicium sich bildenden Gase und seine Gefahren beim Transport sind in *St. u. E.* 1910, 461 enthalten; ferner berichtet darüber LEBEAU, welcher eine Reihe Sorten von Ferrosilicium mit Wasserdampf behandelte und die sich entwickelnden Gase genau untersuchte. LEBEAU kommt auf Grund dieser Untersuchungen zu demselben Ergebnis, wie die vom französischen Ferrosilicium-Syndikat ernannte Kommission, welcher COUTAGNE, BARRU, GIROD und KELLER angehörten. Diese Untersuchungen und die Schlüsse, welche die Kommission gezogen hat, führten dazu, daß die Sorten von 40–65%, bei denen allein man das Auftreten von explosiven Gasgemischen konstatierte, jedenfalls vom Seetransport ausgeschlossen werden sollen. Zu ähnlichen Ergebnissen und Vorschlägen ist man auch in England gekommen, wo im Parlament im Jahre 1909 ein ausführlicher Bericht über die Eigenschaften, den Gebrauch und die Erzeugung von Ferrosilicium mit Berücksichtigung der möglichen Gefahren, welche aus dem Transport und der Lagerung entstehen können, vorgelegt wurde. Er kommt zu dem Schluß, daß 30–70%iges Ferrosilicium nicht erzeugt werden soll. Ferrosilicium soll 1 Monat gelagert werden und soll von der Verfrachtung auf passagierführenden Schiffen ausgeschlossen sein.

Eine schwedische Kommission, die sich mit der Untersuchung von explosiven Gasgemischen befaßte, stellte fest, daß im Ferrosilicium Gase eingeschlossen sind. Durch Zerkleinern von Ferrosilicium konnten pro t 14–211 l Phosphorwasserstoff freigemacht werden. Das Mittel aus 16 Analysen von Material mit 13,48–68% und 3 Analysen von 73–79% Si-Gehalt war 75 l Phosphorwasserstoff pro t Ferrosilicium.

Über die Gefahren beim Transport und bei der Lagerung des Ferrosiliciums berichtet auch C. GÖPNER, *Ch. Ind.* 34, 31. In der Geschichte der Ferrosilicium-Erzeugung spielt die Feststellung der Todesursache von 4 Passagieren des schwedischen Dampfschiffes „Olaf Wig“ eine große Rolle. Die Untersuchungen hat CROMQUIST, *Ch. Trade journ.* 41, 194, durchgeführt und gefunden, daß Vergiftungen eingetreten waren durch Entwicklung von Phosphorwasserstoff aus Ferrosilicium von 50% Si-Gehalt, welches im ganzen Schiffsraum, selbst in den Kabinen oberhalb der Lagerräume, aufgestapelt war.

Verwendung. Das größte Verwendungsgebiet findet das Ferrosilicium in der Eisen- und Stahlerzeugung (s. Bd. IV, 412, 455 ff.). Das Silicium hat infolge seiner größeren Affinität zum Eisen die Fähigkeit, Kohlenstoff in Form von Graphit aus dem Eisen auszuscheiden, was für den Gießereibetrieb von Wichtigkeit ist (Bd. IV, 331, 357). Beim Bessemerprozeß bewirkt es die Reduktion des Eisenoxydes und dessen Rückführung in Eisen (Desoxydation, Bd. IV, 412).

Das Silicium verleiht dem Eisen verschiedene wertvolle Eigenschaften. Das 25%ige Ferrosilicium läßt sich leicht gießen und wird für die Herstellung von Statuetten u. dgl. verwendet, da es die Gußformen scharf ausfüllt. Für die Herstellung von feinem Maschinenguß wird Ferrosilicium zugesetzt, bis die Masse etwa $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ % Si enthält. *D. R. P.* 277 855 (GROMANN & Co.) schützt die Herstellung von säure- und temperaturbeständigen Gegenständen aus einer Legierung, welche neben einem Gehalt

von höchstens 18 % *Si* noch bis zu 70 % Chrom enthält. Der Chromzusatz soll diese Beständigkeit günstig beeinflussen. Die Silicium-Chrom-Legierungen sollen sich wie Stahl verarbeiten lassen und säurebeständig, z. B. auch gegen Schwefelsäure, sein. Die Maschinenfabrik GOLZERN-GRIMMA erzeugt verschiedene Apparate für die chemische Industrie (s. auch Salpetersäure), und einen säurefesten Guß, den sie Acidur nennt. Von der FRIEDR. KRUPP A.-G., Essen, und der MASCHINENFABRIK ESSLINGEN wird eine neuartige Eisansiliciumlegierung unter dem Namen Thermisilid in den Handel gebracht, die auf thermo-chemischem Wege hergestellt wird.

Nachstehende Tabelle gibt Analysen von Acidur, Duriron, einem amerikanischen, und Tantiron, einem englischen Produkt. Der *Schmelzp.* der beiden letzteren liegt gegen 1410°.

Bezeichnung	<i>Si</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>
Acidur	18,36—19,4	0,08—0,2	0,33	0,068	0,028
Duriron	14—14,5	0,2—0,6	0,25—0,35	0,16—0,20	0,05
Tantiron	14—15	0,75—1,25	2,0—2,5	0,05—0,1	0,05—0,25

Die genannte Fabrik führt eine Schwefelsäurekonzentration unter Verwendung der Röhrensysteme STRZODA (*D. R. P.* 272 215) aus, welche aus diesen Ferrosiliciumlegierungen hergestellt sind (s. Schwefelsäure, Bd. X, 271). Ihre Apparate sollen sich auf Grund vorgelegter Gutachten großer chemischer Fabriken seit dem Jahre 1915 im Betrieb gut bewähren. Ausführlicher berichtet hierüber E. GOLZ, *Ch. Apparatur* 4, 144. Es bedurfte einiger Erfahrung, bis es gelang, brauchbares säurefestes Eisen in Formen zu gießen. Wegen der Entkohlung durch das Ferrosilicium muß man als Grundstoff ein möglichst kohlenstoffarmes Eisen nehmen; denn die Kohlenstoffausscheidung veranlaßt Porenbildung. Die Laboratoriumuntersuchungen haben eine so große Säurebeständigkeit erwiesen, daß das Material berufen erscheint, in vielen Fällen Ton- und Porzellengefäße in der chemischen Technik zu ersetzen.

Analyse. Für den Handelswert des Ferrosiliciums ist sein *Si*-Gehalt maßgebend; daher ist eine ständige analytische Überwachung des Betriebes in dieser Hinsicht erforderlich. Der richtigen Probenahme nach einer der bekannten Methoden muß besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, umso mehr, als der *Si*-Gehalt innen und außen am Block wechselt und für die Analyse nur 0,5—1 g der Substanz verwendet werden.

Das Aufschließen des Ferrosiliciums kann bis zu 22 % *Si*-Gehalt mit Säuren, bis 55 % mit Flußsäure, über 55 % in alkalischen Schmelzen, ferner im Chlor- oder Sauerstoffstrom bewirkt werden.

Für den Betrieb ist eine Reihe von Schnellmethoden vorgeschlagen worden. LUCHESE (*St. u. E.* 1905, 595) schließt Sorten bis 75 % *Si*-Gehalt mit Flußsäure auf, ebenso JABAULAY (*St. u. E.* 1906, 48) und ALBRO (*Ch. Ztg.* 1908, 43).

Ausführliche Angaben finden sich in PICK und CONRAD, Ferrosilicium, Halle a. d. Saale 1909, 28.

Nachstehende Methode wird in vielen Ferrosilicium-Betrieben angewendet. Sie ist für alle Siliciumgehalte anwendbar und gibt gut übereinstimmende Resultate. Man wägt von der feinst pulverisierten Probe bei niedrigprozentigem Ferrosilicium 1 g, bei 50- und höherprozentigem Material 0,5 g. In einem Silbertiegel schmilzt man die 5—6fache Menge der Einwage an Ätznatron mit etwa 5 g Salpeter, schichtet auf die erkaltete Schmelze das abgewogene Ferrosilicium und bedeckt dieses noch mit 1 g Ätznatron. Durch vorsichtiges Erwärmen wird die von selbst verlaufende Reaktion eingeleitet. Ist diese beendet, so erhitzt man die Schmelze zunächst wenig, dann 10 Minuten stärker. Nach dem Erkalten wird sie mit heißem Wasser gekocht, in eine Porzellanschüssel gespült, mit Salzsäure angesäuert und hierauf in der bei Silicaufschlüssen üblichen Weise weiter behandelt.

Wirtschaftliches. Auch in wirtschaftlicher Beziehung hängen Carbid- und Ferrosiliciumindustrie zusammen. Noch stehen in vielen Carbidwerken neben Carbidöfen Ferrosiliciumöfen, die abwechselnd je nach der Marktlage in Betrieb genommen werden.

Nachstehende Angaben geben einen Überblick über die Wirtschaftlichkeit einer Ferrosiliciumanlage von 6000 KW, welche je nach der Marktlage sowohl 50 % iges als auch 75 % iges und 95 % iges Ferrosilicium erzeugen kann. Die Angaben beziehen sich auf Friedensverhältnisse.

Gestehungskosten für 1 t 50%iges Ferrosilicium (6000-KW-Anlage):

Quarz . . .	1250 kg à M. 10,-	pro t M. 12,50
Holzkohle . . .	800 " à " 60,-	" " 48,-
Eisenspäne . . .	560 " à " 60,-	" " 33,60
Elektroden . . .	30 " à " 350,-	" " 10,50
Kraft 1 PS-Jahr à M. 50,-		" " 50,-
Emballage, Holzfässer . . .		" " 12,-
Kleinmaterial und Instandhaltung . . .		" " 10,-
Löhne und Gehälter . . .		" " 16,-

Gestehungspreis am Werk . . .	M. 192,60
Amortisation und Verzinsung . . .	" " 10,-

M. 202,60

Generalregie . . .	" " 12,40
--------------------	-----------

Gesamtgestehungskosten . . .	M. 215,-
------------------------------	----------

Friedenspreis ab Werk M. 250,-

Gestehungskosten für 1 t 75%iges Ferrosilicium (6000-KW-Anlage):

Quarz . . .	1700 kg à M. 10,-	pro t M. 17,-
Holzkohle . . .	1300 " à " 60,-	" " 78,-
Eisenspäne . . .	230 " à " 60,-	" " 13,80
Elektroden . . .	60 " à " 350,-	" " 21,-
Kraft 1 1/2 PS-Jahr à M. 50,-		" " 75,-
Emballage, Holzfässer . . .		" " 18,-
Kleinmaterial und Instandhaltung . . .		" " 20,-
Löhne und Gehälter . . .		" " 25,-

Gestehungspreis am Werk . . .	M. 267,80
Amortisation und Verzinsung . . .	" " 15,-

M. 282,80

Generalregie . . .	" " 17,20
--------------------	-----------

Gesamtgestehungskosten . . .	M. 300,-
------------------------------	----------

Friedenspreis M. 360,-

Anlagekosten für einen 6000 KW-Ferrosilicium-Ofen (Vorkriegszeit):

Terrain . . .	M. 20 000
Gebäude . . .	" " 100 000
Ofenanlage . . .	" " 350 000
Werkstatteinrichtung . . .	" " 30 000
Summe . . .	M. 500 000

Rentabilitätsberechnung:

Anlagekapital . . .	M. 500 000
Betriebskapital . . .	" " 300 000
Kapitalbedarf . . .	M. 800 000
Produktionskosten 10 000 t 50%iges Ferrosilicium . . .	M. 2 150 000
Verkaufspreis in der Vorkriegszeit M. 250,- ab Werk . . .	" " 2 500 000
Gewinn . . .	M. 350 000

Gestehungskosten für 1 t 95%iges Ferrosilicium (6000-KW-Anlage):

Quarz . . .	2600 kg à M. 10,-	pro t M. 26,-
Holzkohle . . .	2000 " à " 60,-	" " 120,-
Elektroden . . .	90 " à " 350,-	" " 31,50
Kraft 2 1/2 PS-Jahr à M. 50,-		" " 125,-
Emballage, Holzfässer . . .		" " 24,-
Kleinmaterial und Instandhaltung . . .		" " 36,-
Löhne und Gehälter . . .		" " 42,-

M. 404,50

Amortisation und Verzinsung . . .	" " 25,-
-----------------------------------	----------

M. 429,50

Generalregie . . .	" " 30,50
--------------------	-----------

Gesamtgestehungskosten . . .	M. 460,-
------------------------------	----------

Der Ferrosiliciumbetrieb war anfangs ähnlich dem Carbidbetrieb sehr unwirtschaftlich, sowohl in bezug auf Materialverbrauch als auf die Stromausbeute. Um das Jahr 1902 betrug der Rohmaterialverbrauch für 1 t Ferrosilicium (50%ig): Quarz 1300–1400 kg, Holzkohle 1000–1100 kg, Eisenspäne 580–680 kg, Elektroden 60–90 kg. Wenn an Stelle von Holzkohle Anthrazit oder Koks verwendet wird, 900–1000 kg. Ausbeute pro KW-Tag etwa 2,4–2,6 kg bei Holzkohlebetrieb, etwa 2–2,2 kg bei Koks- und Anthrazitbetrieb.

Für Dreiphasenöfen von 4000 PS aufwärts stellt sich der Rohmaterialverbrauch: Quarz 1100 bis 1250 kg, Holzkohle 750–850 kg, Eisenspäne 510–580 kg, Elektroden 10–25 kg. Ausbeute pro KW-Tag 4,6–4,8 kg. Bei Anthrazit- oder Koksbetrieb: Quarz 1200–1400 kg, Anthrazit (Koks) 750–900 kg, Eisen 530–600 kg, Elektroden 30–50 kg, Ausbeute pro KW-Tag 3,4–3,8 kg.

Die angeführten Daten zeigen die großen Vorteile des Betriebes größer, mit Holzkohle gespeister Ofeneinheiten, bei denen auch die Kosten für Löhne, Instandhaltung der Ofenanlage, Generalunkosten u. dgl. wesentlich vermindert werden.

Statistisches. Eine genaue Statistik der Ferrosiliciumerzeugung ist kaum möglich, da ein Teil der Eisen- und Stahlwerke, welche große Mengen Ferrosilicium brauchen, das Material im eigenen Hochofenbetrieb erzeugen. Bezüglich des im elektrischen Ofen erzeugten Ferrosiliciums ist ein Überblick erschwert, weil die betreffenden Werke zum Teil neben Ferrosilicium auch Carbid erzeugen und je nach den Marktverhältnissen die Erzeugung des einen oder des anderen Produktes vorziehen. Immerhin kann man annehmen, daß die Weltproduktion vor dem Kriege pro Jahr ungefähr 50 000 t betragen hat, während des Krieges noch wesentlich gesteigert worden ist und gegenwärtig wohl 100 000 t beträgt. Auch wurde für Kriegszwecke der Bau neuer Werke in Angriff genommen; mehrere davon sind auch fertiggestellt worden; aber selbst von diesen sind nicht alle in Betrieb gekommen, da sich die während der Kriegszeit nicht maßgebenden wirtschaftlichen Verhältnisse nach Beendigung des Krieges wieder geltend gemacht haben. Insbesondere gilt dies für jene Werke, welche aus auf Kohle erzeugte elektrische Energie angewiesen sind und nunmehr mit Werken, denen billige Wasserkraft zur Verfügung steht, nicht konkurrenzfähig sind.

Der Preis des 50%igen Ferrosiliciums war im Jahre 1902 pro t etwa 500 M., im Jahre 1914 200 M.

Literatur: PICK und CONRAD, Die Herstellung von hochprozentigem Ferrosilicium, Halle a. d. S. 1909; O. HÖNIGSCHMID, Carbide und Silicide, aus EGGEHARDTS Monographien über angewandte Elektrochemie, 65. Bd., Halle a. d. S. 1914; S. MONCKTON COPEMAN, SAMUEL R. BENNETT und WILSON HAKE, Report of the Medical officer for 1908/09, London 1909; MOISSAN, Der elektrische Ofen, Berlin 1897; HELFENSTEIN, Der elektrische Ofen mit besonderer Berücksichtigung der technischen Carbid- und Ferrosiliciumerzeugung, in ASKENASY, Einführung in die technische Elektrochemie, 1. Bd., Braunschweig 1910.

Siliciumkupfer (Kupfersilicid) ist eine Legierung von Kupfer mit 10–50% Silicium, die zur Desoxydation bei der Herstellung dichter hochwertiger Kupferlegierungen verwendet wird. Sie enthält nach den Untersuchungen von LEBEAU (C. r. **141**, 889 [1905]) die Verbindung Cu_4Si . Taussig.

Siliciumverbindungen. Die weitaus wichtigste Siliciumverbindung, die etwa 58,2% der Erdrinde ausmacht, ist das Siliciumdioxid (Kieselsäure), das sowohl im freien Zustande als in Form von Salzen (Silicate) in zahlreichen Mineralien und Gesteinen sich vorfindet. Das Siliciumcarbid, das unter der Bezeichnung Carborundum als Schleifmittel von Bedeutung ist, wurde bereits Bd. **III**, 281 beschrieben. Von untergeordneter Bedeutung sind die Siliciumchloride und Siliciumnitride. Über das als Farbe wichtige Ultramarin s. d.

Siliciumcarbid s. Bd. **III**, 281. Außer den daselbst (S. 288) aufgezählten Anwendungen des Carborundums sei erwähnt, daß das Siliciumcarbid in großen Mengen zur Stabilisierung von Zementfußböden benutzt wird (Silin-Zement). Die Siliciumcarbidkristalle bewirken ein sicheres Gehen auf dem bei nassem Wetter sonst schlüpfrigen Zement und schützen infolge ihrer Härte auch den Zement vor dem Verschleiß. Auch zur Stabilisierung der Zementwände in den Wasserführungen der Kraftanlagen hat es sich sehr bewährt, indem es den Zement gegen die Wasserreibung schützt. Über eine etwas abgeänderte Gewinnung von Siliciumcarbid, das unter der Bezeichnung Silfrax in den Handel kommt, s. *Ch. Apparatur* **2**, 227 [1915].

Neuerdings hat E. W. WEINTRAUB (*Ch. Ind.* **1916**, 326) durch Einwirkung von Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd auf verdampfendes Silicium ein Siliciumoxycarbid, SiOC , hergestellt (s. auch *D. R. P.* 286 990), das er Fibrox nannte und das von der GENERAL ELECTRIC CO., Lynn, in den Handel gebracht wird. Zur Darstellung werden in eine mit Ton ausgekleidete Muffel aus Graphit, die auf 1400–1500° erhitzt werden kann, eine Schicht Siliciumstücke und ein Katalysator, z. B. Calciumfluorid, gebracht und im Gasofen auf die Schmelztemperatur des Siliciums erhitzt. Dabei dringt das bei der Gasverbrennung entstehende Kohlenoxyd durch die Muffelporen und vereinigt sich mit den Siliciumdämpfen zu Siliciumoxycarbid. Es stellt eine weiche elastische faserige, außerordentlich voluminöse Masse dar (1 g nimmt etwa 300–400 ccm ein), die sich zu Platten, Ringen pressen läßt. Es ist ein vorzüglicher Wärmeisolator, leitet aber die Elektrizität gut (*Ch. Apparatur* **2**, 286 [1915]).

Zu erwähnen ist ferner das von E. G. ACHESON (*Ch. Ztg.* **27**, 635) hergestellte Siloxicon, dem etwa die Formel $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$ zukommt. Es entsteht ähnlich wie Carborundum beim Erhitzen eines Gemisches von 2 Tl. Kieselsäure, 1 Tl. Koks und Sägemehl im elektrischen Ofen (Bd. **III**, 286, Abb. 137) $2\text{SiO}_2 + 5\text{C} = \text{Si}_2\text{C}_2\text{O} + 3\text{CO}$ (*A. P.* 722 902/3, 895 531). Es wird niemals besonders hergestellt, sondern ist ein Nebenprodukt bei der Gewinnung von Siliciumcarbid. Nach den Untersuchungen von P. E. SPIELMANN (*J. Ch. I.* **24**, 654) stellt es eine leicht zerreibliche graugrüne Masse dar, *D* 2,52, die etwa 71,39% $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$, 10,81% SiCO_3 , 5,81% SiC , 10,06% Graphit, 1,07% Eisen, 0,19% flüchtige Substanz und 0,67% Al_2O_3 enthält. Nach GILLET (*J. Engin. Chem.* **3**, 242) entsteht es bei etwa 1540° und zersetzt sich bei etwa 2800° in Silicium, Kohlenoxyd und Carborundum SiC . Nach F. KRELL (*Z. angew. Ch.* **17**, 591) ist es hoch feuerfest, unlöslich in Eisen, wird weder von sauren noch basischen Schlacken, wohl aber von Alkalien und Salpeter angegriffen. Säuren mit Ausnahme von Flußsäure sind ohne Einwirkung; da es sich erst bei 1500° in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre oberflächlich zersetzt, so eignet es sich gut zur Herstellung von feuerfesten Geräten wie Schmelztiegeln und als Überzug oder feuerfeste Stirnwand von Schamottesteinen.

Siliciumchloride. Wohldefiniert sind das Siliciumtetrachlorid $SiCl_4$, das Siliciumchlorid Si_2Cl_6 und Siliciumoctochlorid Si_3Cl_8 , von denen nur das Tetrachlorid einiges Interesse besitzt.

Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$, ist eine farblose bewegliche, bei $56,9^{\circ}$ siedende Flüssigkeit von 1,5 spez. Gew., die an feuchter Luft raucht. Mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure. Mit Metalloxyden entstehen Siliciumdioxyd und meist die betreffenden Chloride, mit Nitriten entsteht Nitrosylchlorid. Essigsäure liefert Acetylchlorid, jedoch läßt sich die $-OH$ -Gruppe nicht allgemein auf diesem Wege durch Cl ersetzen. Alkohole gehen in die entsprechenden Kieselsäureester über.

Es entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Siliciumdioxyd und Kohle und kann durch Einwirkung von Chlor auf technisches 50% iges Ferrosilicium hergestellt werden. Nach G. MARTIN (*J. Ch. I.* **105**, 2836 [1914]) entstehen aus 143 kg Chlor und 50 kg Ferrosilicium 54 kg $SiCl_4$, 3 kg Si_2Cl_6 , 200 g Si_3Cl_8 , die durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Die Verwendung von 50% igem Ferrosilicium erscheint aber unrationell, da das Eisen doch ebenfalls Chlor verbraucht und in Ferrichlorid übergeht (vgl. H. N. WARREN, *Ch. N.* **60**, 158). Auch der Vorschlag von O. HUTCHINS (*Trans. Americ. Electr. Soc.* **35**, 309 [1919]), Siliciumcarbid im elektrischen Ofen bei $1000-1200^{\circ}$ mit Chlor zu behandeln, dürfte nicht so zweckmäßig sein wie die Behandlung von reinem bzw. hochprozentigem Silicium mit Chlor. Es diene ähnlich wie das Titanchlorid zum Vernebeln von Schiffen, Schützengräben im Kriege auf amerikanischer Seite, indem die dichten Nebel benutzt wurden, die es mit Ammoniak ($SiCl_4 \cdot 6 NH_3$) bildet. An einer technischen Verwendung des leicht zugänglichen Produktes fehlt es noch. Hingewiesen sei auf das A. P. 944 372 des KONSORTIUMS FÜR ELEKTROCHEM. INDUSTRIE, wonach Siliciumchlorid zur Herstellung von Essigsäureanhydrid dient.

Das Siliciumchloroform $HSiCl_3$, Kp. 33, entsteht durch Erhitzen von Silicium oder Ferrosilicium im trockenen Salzsäurestrom. Mit Wasser liefert es das Silicoameisensäureanhydrid $Si_2O_3H_2$. Ohne technisches Interesse.

Kieselfluorwasserstoffsäure s. Bd. V, 573.

Siliciumnitrid, Si_2N_3 bzw. Si_3N_4 , soll nach WEISS und ENGELHARDT (*Z. anorg. Ch.* **65**, 90 [1910]) durch Erhitzen von Silicium im Stickstoffstrom auf $1300-1400^{\circ}$ entstehen. Nach TOFANI (*Four Electricque* **1913**, 339) soll Ferrosilicium bei $1000-1500^{\circ}$ leicht Stickstoff aufnehmen. Über weitere Darstellungsmethoden s. Bd. VIII, 521. Das Siliciumnitrid ist außerordentlich beständig und wird bei 800° von Wasserdampf nur wenig angegriffen. Nach den Angaben der D. R. P. 236 342, 236 892 und 241 510 der BASF soll beim Kochen mit 20% iger Natronlauge oder beim Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck der Stickstoff in Form von Ammoniak abgespalten werden. Technisches Interesse besitzt das Nitrid aber nicht.

Siliciumoxyde. Das Silicium verbindet sich mit Sauerstoff zu Oxyden von verschiedenen Oxydationsstufen. Das Siliciumoxyd, SiO , ist nicht im reinen Zustande hergestellt, dagegen das Leucon, $SiO \cdot H_2O$ und das wasserhaltige Suboxyd, das Silicon, $Si_2O \cdot H_2O$, beide ohne Interesse. Außerordentlich wichtig dagegen ist das sauerstoffreichste Oxyd, das Siliciumdioxyd, das im wasserfreien Zustande sehr beständig ist, keine Hydrate von bestimmter Zusammensetzung, wohl aber wasserfreie und wasserhaltige Salze der Kieselsäure bildet.

Siliciumoxyd, SiO , soll nach dem D. R. P. 189 333 von H. N. POTTER entstehen, wenn man Siliciumdioxyd mit einer zur vollständigen Reduktion unzureichenden Menge Kohle im elektrischen Ofen destilliert, oder indem man die Reduktion mittels Silicium-

carbids vornimmt. Ob dem braun gefärbten Reaktionsprodukt tatsächlich obige Formel zukommt, oder ob ein Gemenge von Si und SiO_2 vorliegt, ist noch unentschieden. Das Monoxyd kommt unter der Bezeichnung Monox anscheinend in Amerika als Farbkörper für Ölfarben in den Handel (*D. R. P.* 182082). Auch soll es zur Herstellung von Schleif- und Poliermitteln dienen (s. auch *Ch. Ind.* 1916, 327).

Siliciumdioxyd, Kieselsäure, SiO_2 , ist weitaus die wichtigste Siliciumverbindung, bildet den Hauptbestandteil der Erdrinde und kommt in einer großen Zahl verschiedener Modifikationen vor, die in wasserfreie und wasserhaltige Kieselsäure gegliedert werden können.

a) Unter den Formen der wasserfreien Kieselsäure unterscheidet man 3 Hauptgruppen:

1. Krystallisierte Kieselsäure von hohem *spez. Gew.* Hierher gehört der Quarz vom *spez. Gew.* 2,65 als die wichtigste Modifikation. Er zählt zu den am längsten bekannten krystallisierten Verbindungen und findet sich in großen Mengen im Urgestein in Krystallen von mehreren Millimetern Kantenlänge. Die reinsten Varietäten führen den Namen Bergkrystall, von dem Krystalle von 50 *cm* Durchmesser und Aggregate von 1000 *kg* Gewicht aufgefunden worden sind. Er bildet hexagonale Prismen, die in einer 6seitigen Pyramide enden und meist zwillingsartig verwachsen sind. Die Quarzkrystalle sind oft gefärbt; zu erwähnen sind der violette Amethyst, der schwach braune Rauchquarz, dessen Farbe oft der Gegenwart organischer Substanzen zugeschrieben wird, was aber kaum zutreffen dürfte. Zu erwähnen sind ferner der gelblich grüne brasilianische Quarz, der sog. grüne Topas, und der gelbe Citrin. Erhitzt man Amethyst auf 500°, so wird er gelb und geht in den künstlichen Citrin über, der unter dem Einfluß von Radiumstrahlen wieder violett wird. Auch erhitzter Rauchtopyas wird durch Radiumstrahlen wieder braun gefärbt. Diese gefärbten Quarze finden als Halbedelsteine Verwendung. Zu ihnen sind noch zu zählen das Tigerauge, ein in dünnen Lagen abwechselnd goldgelb und dunkelbraun seidenartig glänzender, feinfaseriger Quarz, und das dunkelblau schimmernde Falkenauge. Das Katzenauge ist von parallelen Asbestfasern oder von hohlen Röhrchen durchzogen, die der in der Richtung der Faser verlaufenden, rundlich geschliffenen Oberfläche einen eigentümlichen Lichtschein verleihen. Der dichte Quarz besteht aus kleinen, innig verwachsenen Krystallen (Quarzitfelsen); er ist oft durch organische Beimengungen oder Spuren von Titan rot gefärbt (Rosenquarz) oder von Eisenglimmer durchsetzt (Aventurin). Zu den feinkrystallinischen Abarten gehört der Chalcedon, *spez. Gew.* 2,56, der durch Eisenverbindungen rot gefärbte Karneol, der durch Nickelverbindungen grün gefärbte Chrysopras. Die Chalcedone sind undurchsichtig, bilden kompakte Massen von muscheligem Bruch, ihre krystallinische Struktur läßt sich nur in dünnen Schichten unter dem Mikroskop erkennen. Sie sind meist unrein, enthalten kleine Mengen Wasser. Zu ihnen gehören der Feuerstein, der als Baustein sehr geschätzte Mühlsteinquarz und der Achat. Letzterer ist oft lebhaft braun, gelb, rot gefärbt, findet sich in Idar und Oberstein und wird zu industriellen Erzeugnissen wie Reibschalen, Zapfenlagern für Kompass, kunstgewerblichen Gegenständen verarbeitet. Erhitzt man die gelben oder grauen Achate, so wandelt sich das darin enthaltene Eisenoxydhydrat in Eisenoxyd um, und man erhält die roten Karneole. Durch Behandeln mit Salzsäure werden die Achate gelb gefärbt. Durch Erwärmen mit Wasser und Honig und darauffolgendes Behandeln mit *konz.* Schwefelsäure lassen sich die Achate schön schwarz färben, wobei die Säure den in die Poren eingedrungenen Honig verkohlt. (LUNGE, Die Halbedel-

steine aus der Familie der Quarze. Kreuznach 1868.) Eine Abart des Achates ist der Onyx, in dem weiße und schwarze Lagen abwechseln, sowie der Jaspis, der durch Eisen intensiv gelb, rot, grün oder braun gefärbt ist.

2. Krystallisierte Kieselsäure von niedrigem *spez. Gew.* Hierher gehören der Tridymit vom *spez. Gew.* 2,28, der in sehr kleinen Blättchen sich in allen vulkanischen Gesteinen vorfindet, und der Cristobalit, ein beim Erhitzen von Quarz entstehendes Umwandlungsprodukt (s. Bd. IX, 309).

3. Amorphe Kieselsäure. Hierher gehören das glasige Siliciumdioxyd, das man durch Schmelzen einer beliebigen anderen Modifikation erhält (vgl. Quarzglas, Bd. IX, 303), sowie das geglühte Kieselsäureanhydrid, das bei der Entwässerung der wasserhaltigen Kieselsäure als sehr leichtes Pulver entsteht und über dessen Natur man nichts weiß.

b) Wasserhaltige Kieselsäure. Die Kieselsäure bildet zum Unterschiede von den anderen Säuren keine definierten Hydrate, sondern das Verhältnis von Wasser und Kieselsäure hängt von äußeren Bedingungen, wie Feuchtigkeit der Luft und Temperatur, ab. Die Hydrate sind nicht krystallisiert, sondern bilden gelatinöse oder klumpige Massen und sind ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht, zum Unterschied von dem Bergkrystall. Die wasserhaltige Kieselsäure gibt kolloidale Lösungen (vgl. Kolloide, Bd. VII, 137). Zur Erklärung dieses Verhaltens der Kieselsäurehydrate wird angenommen, daß diese durch Vereinigung einer bestimmten Zahl von Molekülen einer Orthokieselsäure (H_4SiO_4) bzw. Metakieselsäure, H_2SiO_3 , unter Austritt eines oder mehrerer Moleküle Wasser entstanden wären, wodurch die Polykieselsäuren ($x SiO_2 \cdot y H_2O$) als Zwischenglieder entstehen, als deren Derivate die natürlichen Silicate aufzufassen sind (vgl. ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie III, 2, 331). Jedoch sind diese „Hydrate“ sehr labile Verbindungen und geben, ohne daß sich ein fester, bestimmter Übergangspunkt von einem Hydrat in das andere feststellen läßt, so leicht ihr Wasser ab, daß die Ansicht von LE CHATELIER (s. Literatur) wohl zutrifft, wonach nur das Anhydrid der Kieselsäure eine beständige Existenzform darstellt.

Vorkommen. Die wasserhaltige Kieselsäure kommt in der Natur in verschiedenen Varietäten vor, u. zw. sind zu erwähnen der Opal, der Kieselsinter oder Geyzenit, der Schwimmkiesel und die Infusorienerde.

Der Opal bildet traubige oder nierenförmige Stücke von lebhafter Farbe, die mit der Einfallsrichtung des Lichtes wechseln. Sein Wassergehalt beträgt 5–12%, seine Härte 5,5–6,5, sein *spez. Gew.* 1,9–2,3. Beim Erhitzen verliert er Wasser und bekommt Risse; mit *konz.* Schwefelsäure erwärmt, werden manche Sorten schwarz. Er findet als Halbedelstein Verwendung. Der Hydrophan ist ein sehr poröser, trüber Opal, der 1,6% Tonerde enthält und dessen Poren sich unter Wasser vollsaugen, wodurch der Stein durchscheinend wird. Der gemeine Opal (Milchopal, Halbopal, Jaspopal, Holzopal) wird auf Luxusgegenstände verarbeitet.

Der Schwimmkiesel enthält 95% Kieselsäure, 5% Wasser und 0,5% Tonerde, ist noch poröser als Hydrophan und schwimmt so lange auf Wasser, bis er vollgesogen ist.

Der Kieselsinter enthält 87,7% Kieselsäure, 10,4% Wasser, 0,82% Alkali, 0,4% Kalk und 0,71% Eisenoxyd; er scheidet sich aus dem Wasser heißer Quellen (z. B. auf Island) aus.

Technisch wichtig ist die Infusorienerde, auch Kieselgur genannt, die aus den Kieselpanzern von Diatomeen besteht, die sich auf dem Boden ehemaliger Seen abgesetzt haben. Sie enthält 81–88% Kieselsäure, 10–11% Wasser, 2–6,6%

basische Oxyde (Kalk, Magnesia, Tonerde, Eisenoxyd, Alkali) und hie und da bis 1,3% bituminöse Substanzen, Diatomeenfett. Dieses bewirkt, daß einige Kieselgurarten direkt entzündet werden können. Das größte Vorkommen in Deutschland (1 km Breite auf 3 km Länge) findet sich in der Lüneburger Heide.

Die Kieselgur besitzt besonders im geglähten Zustande eine große Aufnahmefähigkeit für Flüssigkeiten, u. zw. sollen die Sorten, die aus länglichen Diatomeenschalen bestehen, die größte Porosität zeigen. Sie absorbieren ungefähr das 5fache ihres Eigengewichtes an Flüssigkeiten; infolgedessen verwendet man sie zum Aufsaugen von Nitroglycerin (s. Dynamit, Bd. V, 112), von Chromsäure (s. Heratol, Bd. I, 139), von Alkohol (s. Hartspiritus, Lithospirt, Bd. VI, 396), als Verpackungsmaterial. Kieselgur dient ferner zur Herstellung von Isoliermaterialien (s. Bd. VI, 528) für Kälte-, Wärme- und Schallschutz, zur Herstellung von Kunststeinen und Wasserglas, als Poliermittel (Tripel oder Polierschiefer) für Metalle, Stein, Glas u. s. w., zur Herstellung von Wagenfett (s. Bd. X, 88) und Kitten.

Eigenschaften. Die physikalischen Eigenschaften des Quarzes sind unter Quarzglas (Bd. IX, 307) beschrieben. Die verschiedenen Formen des natürlichen und künstlich hergestellten Siliciumdioxids unterscheiden sich, abgesehen von der mehr oder weniger leichteren Angreifbarkeit durch Flußsäure und wässrige Alkalien, nicht wesentlich voneinander. Es ist ebenso wie die wasserhaltige Kieselsäure nach LE CHATELIER in Wasser vollständig unlöslich und bildet mit Alkalien Salze, auf die unter Silicate näher eingegangen wird. Von Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, wird Siliciumdioxid nicht verändert, durch Flußsäure dagegen in Siliciumfluorid bzw. Kieselfluorwasserstoffsäure (s. Bd. V, 573) übergeführt. Durch Reduktionsmittel wird es nur schwierig angegriffen (vgl. Silicium, Bd. X, 503). Mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, entsteht Silicium bzw. Siliciumcarbid (s. Bd. III, 281); nimmt man die Einwirkung bei Gegenwart von Metallen vor, so entstehen Silicide (Bd. X, 504). Chlor wirkt besonders bei Gegenwart von Kohle ein unter Bildung von Siliciumchlorid (s. 517).

Gewinnung. Quarz in Form von Bergkrystall besteht aus reinem Siliciumdioxid. Aber auch weißer Quarzsand enthält über 99% SiO_2 und kann durch Behandeln mit Salzsäure von Spuren von Eisenoxyd und Calciumcarbonat befreit werden. Wasserhaltige Kieselsäure wird meist durch Zersetzen von Wasserglas mit Säuren hergestellt, und die so gewonnene Kieselsäure besitzt je nach ihrer Gewinnungsart ein verschiedenes Aussehen. Gießt man verdünnte Natriumsilicatlösung in starke Salzsäure, so bildet sich kein Niederschlag, sondern die Kieselsäure bleibt kolloidal gelöst; verfährt man aber umgekehrt, so scheidet sich die Kieselsäure in Form von gallertartigen Klumpen aus. Verwendet man Ameisensäure zur Fällung, oder zersetzt man Zeolithen mit Salzsäure, so erhält man eine körnige Form. Die gallertartige Kieselsäure kann durch Diffusion gegen Wasser von der Salzsäure und dem größten Teil des Alkalis befreit werden; das gleiche gilt auch von der kolloidalen Kieselsäure. Jedoch hält die so gereinigte Kieselsäure immer noch 2–3% Alkalisalze zurück. Zur Gewinnung von chemisch reiner wasserhaltiger Kieselsäure kann man Siliciumfluorid mit Wasser zersetzen, $3\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{SiF}_6$, erhält aber, wie die Gleichung zeigt, nur $\frac{1}{3}$ des Siliciums als Kieselsäure. Die so hergestellte außerordentlich reine Kieselsäure hat übrigens kein technisches Interesse.

Reine ab- und adsorptionsfähige Kieselsäure soll nach dem D. R. P. 274075 von R. MARCUS dadurch entstehen, daß man Wasserglaslösungen mit Formaldehyd oder Phenol versetzt und die entstehenden Gallerten auswäscht und trocknet. Die Methode hat natürlich keinerlei technisches Interesse. Wertvoller ist dagegen das

im *D. R. P.* 283 886 der ELEKTRO-OSMOSE A.-G. beschriebene Verfahren, wonach durch Elektroosmose (s. Bd. VIII, 604) reine Kieselsäure aus Wasserglas gewonnen wird, die infolge ihrer großen Adsorptionskraft therapeutische Verwendung als Salbengrundlage, Streupulver findet (vgl. *Salusil*, Bd. IX, 690, sowie *Ph. Zentralh.* 60, 121).

Dampft man Natriumsilicat mit Salzsäure ab und erhitzt den Rückstand auf 105° , so wird die Kieselsäure wasserfrei und läßt sich durch Behandeln mit angesäuertem Wasser von Natriumchlorid trennen, gut filtrieren und trocknen, wobei ein unfühbares Pulver erhalten wird. Für die gefällte wasserhaltige, durch Dialyse gereinigte Kieselsäure nahm GRAHAM die Formel $\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ an. Durch die Untersuchungen von VAN BEMMELEN ist aber festgestellt worden, daß der Wassergehalt dieser Kieselsäure sich mit Temperatur und Dauer der Trocknung stetig verändert. Staubig trockene Kieselsäure kann bis 55,7% Wasser enthalten (VAN BEMMELEN, *B.* 1888, 825); bei 370° getrocknete enthält nur noch Spuren, ist jedoch sehr hygroskopisch. Nach LE CHATELIER (l. c. S. 59) ist die gefällte Kieselsäure kein Hydrat, sondern SiO_2 in einem Zustand extrem feiner Verteilung und zeigt alle Eigenschaften, die man bei derartigen Körpern anzutreffen gewöhnt ist. Sie wird von Alkalilaugen wegen ihrer feineren Verteilung rascher als Quarzsand gelöst. Sie besitzt dieselbe Härte wie wasserfreies Siliciumdioxid; denn sie läßt sich genau wie diese zum Schleifen von Bronze benutzen.

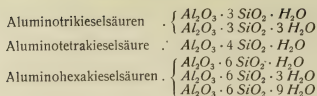
Verwendung. Kieselsäure dient in Form von Quarzsand zur Herstellung von Glas (Bd. V, 224), Quarzglas (Bd. IX, 303), Emailen (Bd. IV, 544), keramischen Farben (Bd. V, 154), Kunststeinen (Bd. VII, 359), Mörtel und Zement (Bd. VIII, 222 ff.), als Ofenbaumaterial (Bd. VIII, 570) und keramischen Erzeugnissen verschiedener Art (s. Tonwaren). Die Härte des Quarzes wird benutzt bei seiner Verwendung als Schleif- und Putzmittel (Bd. VIII, 51), zum Mattieren des Glases, im Sandstrahlgebläse; dichte Quarzgesteine sind ein ausgezeichnetes Material für Pflastersteine und Füllkörper (Bd. V, 593). Quarzsand dient zur Herstellung von Carborund (Bd. III, 281), Ferrosilicium bzw. Silicium, zur Gewinnung von Wasserglas u. s. w. Über die Verwendung von Kieselgur s. o. S. 520; gefällte Kieselsäure dient als Entfärbungsmittel für Öle und Fette, als Salbengrundlage u. s. w.

Silicate ist die Bezeichnung für die Salze der Kieselsäure, die in ihrer einfachsten Form der Formel $\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$ oder $2 \text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$ entsprechen. Das Verhältnis zwischen Basen- und Säuresauerstoff ist wie 1:2 oder 2:2, und es gibt eine Anzahl einfacher Silicate der Alkalien und Erdalkalien, die diesen Formeln entsprechen. Jedoch ändern sich die Proportionen bei den Silicaten der Sesquioxyde. Man kennt ausgezeichnet krystallisierte Aluminiumsilicate mit abweichendem Verhältnis, wie z. B. den Sillimanit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, bei dem das Sauerstoffverhältnis zwischen Kieselsäure und Tonerde gleich 2:3 ist, und den Kaolinit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, mit dem Verhältnis 4:3. Endlich gibt es auch Silicate, die nebeneinander Monoxyde und Sesquioxyde enthalten und die nicht etwa als Doppelsalze nach Art der Alaune aufgefaßt werden können. Die Formel des Orthoklas, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 6 \text{SiO}_2$, läßt sich z. B. nicht in die bekannten einfachen Silicate $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ zerlegen.

VERNADSKY hat nun die Ansicht geäußert, daß die Silicate der Sesquioxyde als Salze der komplexen Aluminokieselsäuren zu betrachten wären, von denen jede mit mehreren Wertigkeiten auftreten kann:

Aluminomonokieselsäure . $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Aluminodikieselsäuren . $\left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$



Zu den wichtigen Aluminoxokieselsäuren gehören z. B. Alkalifeldspate (einbasische Salze), $Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 6 SiO_2$, ferner Smaragd (3basische Salze), $Al_2O_3 \cdot 3 BeO \cdot 6 SiO_2$.

Auf die von TSCHERMAK in seinem Lehrbuch vorgeschlagene Einteilung in Anhydrosilicate mit Olivin-, Pyroxen-, Leucit-, Wernerit-, Feldspat-, Andalusit-, Granat-, Epidotgruppe und die Hydrosilicate mit den Zeolithen, der Galmey-Nonttronit-, Serpentin-, Chlorit-, Glimmer- und Tongruppe kann nur verwiesen werden.

GROTH faßt die Silicate als Derivate nachstehender Kieselsäuren auf: Orthokieselsäure $Si(OH)_4$; Metokieselsäure $O = Si(OH)_2$; Kieselsäureanhydrid $O = Si = O$; Diorthokieselsäure $Si(OH)_3 - O - Si(OH)_3$; Dimetokieselsäure $(OH) SiO - O - Si(OH)$; Triokieselsäure $O : Si(OH) - O - Si(OH)_2 - O - Si(OH) : O$ u. s. w.

Aus den einfachen Hydraten und dem Kieselsäureanhydrid lassen sich eine unendliche Menge Säuren konstruieren und die Formeln aller nur denkbaren Metallsilicate in Einklang bringen; jedoch sind derartige Strukturformeln ziemlich wertlos, da wir ja nicht in der Lage sind, die Molekulargewichte derartiger Verbindungen zu kontrollieren.

Das gleiche Urteil ist über die Hexit- und Pentit-Theorie von W. und D. ASCH (s. Literatur) auszusprechen, die aus Kieselsäure und Tonerde symmetrische, den aromatischen Verbindungen ähnliche Gebilde aus Sechsecken aufbauen. Auf die Arbeit von J. JACOB, Zur Konstitution der Silicate (Helv. chim. Acta 3, 669 [1920]), worin Koordinationsformeln für die verschiedenen Silicate aufgestellt sind, kann nur verwiesen werden.

Während die meisten Säuren nur eine ziemlich beschränkte Zahl von Salzen bilden, deren Zusammensetzung bestimmten, einfachen Gesetzmäßigkeiten unterliegt, ist, wie aus obigem hervorgeht, die Anzahl der Silicate fast unbegrenzt, und ihre Formeln sind meist derartig kompliziert, daß ein einfaches Verhältnis zwischen Säure und Base kaum mehr zu erkennen ist.

Die Silicate sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich. Sie kommen teils natürlich vor und bilden in Form zahlreicher Mineralien ($\frac{3}{4}$ aller Mineralien bestehen aus Silicaten) die Bausteine der Erdoberfläche, teils werden sie künstlich hergestellt wie das Glas, der Mörtel und die Zemente, die keramischen Erzeugnisse (s. Tonwaren), teils bilden sie Nebenprodukte bei metallurgischen Prozessen wie z. B. die Schlacken. Die Silicate haben wie die Kieselsäure selbst die Eigenschaft, beim Erkalten ihrer Schmelzen leicht den glasigen, d. h. amorph-festen Zustand beizubehalten; jedoch hängt dies von der Natur der Base ab und hie und da auch von der Art des Abkühlens. Natriumsilicat, Na_2SiO_3 , krystallisiert leicht beim langsamen Abkühlen; kühlt man die Schmelze rasch ab, so wird sie glasig. Das gleiche gilt für Barium- und Calciumsilicat, während Bleisilicat überhaupt nicht krystallisiert erhalten werden kann. Glasig erstarrende Schmelzen erhält man fast stets aus Gemischen verschiedener Silicate.

Nachstehend sollen nur die technisch wichtigen Silicate besprochen werden.

Aluminiumsilicate. Diese zerfallen in 2 Hauptgruppen, nämlich wasserfreie und wasserhaltige Silicate, von denen die letzteren wegen ihres überaus häufigen

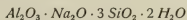
Vorkommens in der Natur und ihrer technischen Anwendung weitaus die wichtigsten sind:

a) Wasserfreie Aluminiumsilicate: Sillimanit, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, schmilzt gegen 1850° , er bildet sich durch Zerfall des Kaolins bei $1300-1500^\circ$, läßt sich künstlich aus Kieselsäure und Tonerde durch Erhitzen auf 1600° herstellen und findet sich im Porzellan (s. Tonwaren). Allotrope Modifikationen sind Andalusit und Disthen, die durch Erhitzen in Sillimanit übergehen. Ersetzt man im Sillimanit ein Sauerstoffatom durch Fluor, so erhält man den als Edelstein geschätzten Topas, $Al_2O_2F_2 \cdot SiO_2$.

b) Wasserhaltige Aluminiumsilicate. Zu den Aluminodisilicaten gehört der Kaolinit, $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$, der nach seiner Lagerstätte als Halloysit, Kaolin und Ton vorkommt, von denen besonders die beiden letzteren für die keramischen Erzeugnisse von besonderer Bedeutung sind. Der Kaolin verdankt seine Entstehung einer unter noch unbekannten Einflüssen vor sich gehenden Zersetzung des Feldspates, die vielleicht durch folgende hypothetische Gleichung ausgedrückt werden kann: $Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 6 SiO_2 + 2 H_2O = K_2O \cdot 4 SiO_2 + Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$, wobei dann das wasserlösliche Kaliumsilicat ausgelaugt wird. Über Vorkommen, Zusammensetzung s. Tonwaren, ebenda auch über Verwendung in der Porzellanindustrie. Vgl. aber auch Bd. VI, 663, wo andere Anwendungsarten erwähnt sind, sowie Bd. I, 323, wo die Umwandlung von Kaolin bzw. Ton in Aluminiumsulfat beschrieben ist.

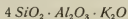
Der Ton ist weitaus verbreiteter in der Natur als der Kaolin, aber meist auch viel unfeiner. Über seine Entstehungsweise ist nichts bekannt. Vorkommen, Analyse, Verwendung u. s. w. s. Tonwaren.

Von den Aluminotrikieselsäuren leitet sich der Natrolith:



ab, der hie und da zur Herstellung von Alaun diente, ferner ist der kompliziert zusammengesetzte Lepidolith zu erwähnen, der auf 1 Mol. Tonerde 1 Mol. Lithion enthält und zur Gewinnung von Lithiumsalzen (Bd. VII, 628) herangezogen werden kann. Einordnen in diese Reihe läßt sich auch der zu den Glimmern (s. B. VI, 258) zählende Muscovit, sowie die Granate, $Al_2O_3 \cdot 3 CaO \cdot 3 SiO_2$, die als Halbedelsteine zu Schmucksachen Verwendung finden.

Von der Aluminotetrakieselsäure leitet sich der Leucit:



ab, der sich in vulkanischen Laven findet, zur Herstellung von Alaun (Bd. I, 323) und wegen seines Kaligehaltes als Düngemittel (Bd. VI, 622) gebraucht wurde.

Von den Aluminohexakieselsäuren leiten sich einbasische und dreibasische Salze ab. Zu den ersteren gehören die beiden Feldspate Orthoklas, $Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 6 SiO_2$, und Albit, $Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 6 SiO_2$, von denen der kalihaltige Orthoklas für Düngezwecke vorgeschlagen wurde. Beide sind weit verbreitet in den alten krystallinen Gesteinen Granit, Porphyr und Gneis.

Zu erwähnen sind ferner die wasserhaltigen Silicate dieser Gruppe, die Zeolith, die neuerdings auch künstlich hergestellt und unter der Bezeichnung Permutite (s. Bd. IX, 17) zur Reinigung von Wasser (s. Wasser) benutzt werden.

Bleisilicate s. Bd. II, 714.

Calciumsilicate haben im Gegensatz zu den entsprechenden Bariumverbindungen Interesse, da sie bei einer Reihe von technischen Produkten (Zement, Schlacken) eine wichtige Rolle spielen. Über die vorkommenden Calciumsilicate s. Bd. III, 232. Das Monocalciumsilicat $CaO \cdot SiO_2$ findet sich als Wollastonit und

in gewissen sauren Hochofenschlacken (s. Bd. IV, 358). Über Silicierungsgrad der Schlacken s. Bd. IV, 360.

Das Dicalciumsilicat, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, entsteht nach LE CHATELIER durch Erhitzen der Komponenten auf 1600° und bildet eine harte Masse, die sehr rasch zu Pulver zerfällt, eine Eigenschaft, die an kalkreichen Hochofenschlacken ebenfalls beobachtet wird und auf Dimorphie zurückzuführen ist.

Das Tricalciumsilicat, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, dessen Existenz als chemische Verbindung nicht sichergestellt ist und das auch als feste Lösung von Calciumoxyd in Dicalciumsilicat aufgefaßt wird, bildet einen Bestandteil des Portlandzements (s. Bd. VIII, 231).

Kaliumsilicat s. Bd. VI, 631.

Magnesiumsilicate. Es existieren Monomagnesiumsilicate, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, zu denen die Pyroxene und Amphibole (s. Hornblendeasbest, Bd. I, 608) zählen; zu den Dimagnesiumsilicaten, $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, rechnet man die Peridote, Olivine u. s. w. und die wasserhaltigen Magnesiumsilicate, die technische Bedeutung haben. Ihre Bildung aus Pyroxen oder Peridot erfolgt unter dem Einfluß von Wasser und Kohlensäure (s. Bd. I, 609).

Über Vorkommen und Verwendung der technisch wichtigen Magnesiumsilicate, zu denen außer Talk, Speckstein, Serpentin, Meerscham, $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, noch Asbest (Bd. I, 608) zu rechnen ist, s. Bd. VII, 686. Über die Verwendung von Talkum zu Appreturmassen s. *Kunstst.* 5, 118 [1915], zu Kunstmassen s. *Kunstst.* 9, 331 [1919], als Schmiermittel s. *Ch. Apparatur* 3, 6 [1916].

Dem Speckstein (Steatit) kommt nach den Mitteilungen von F. SINGER, (*Z. angew. Ch.* 34, 270 [1921]) voraussichtlich große Bedeutung zur Herstellung von keramischen Erzeugnissen für die chemische und elektrotechnische Industrie zu. Er schwindet beim Brennen nur um 1%. Die daraus gewonnenen Gegenstände lassen sich daher mit großer Genauigkeit herstellen, die mit keinem anderen keramischen Material erzielt werden kann. Diese Produkte sind sehr widerstandsfähig gegen Alkalien und besitzen eine große Zähigkeit, so daß sich auf den Steatiterzeugnissen z. B. Niete verhängern lassen.

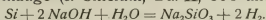
Ein Magnesium-Aluminium-Silicat ist die sog. Bleicherde; über ihre Verwendung s. Bd. V, 393. Neuerdings sind chemisch aufbereitete Aluminium-Hydrosilicate deutschen Ursprungs unter der Bezeichnung Silitonit im Handel, deren Bleichwirkung stärker sein soll als die der Aluminium-Magnesium-Silicate (*Ch. Ztg.* 45, 559 [1921]).

Natriumsilicate. Die einfachste Verbindung, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, erhält man durch Verschmelzen äquimolekularer Mengen von Kieselsäure und Soda. Sie schmilzt bei etwa 1000° , ist in Wasser leicht löslich, jedoch findet häufig hierbei eine Hydrolyse unter Abspaltung von Kieselsäure statt. Dampft man wässrige Lösungen des einfachsten Natriumsilicates ev. bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge ein, so scheiden sich krystallisierte Hydrate mit 5–9 Mol. Wasser aus. Im Handel befindet sich eine Verbindung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bzw. $9\text{H}_2\text{O}$ unter dem Namen Alkasi, die dazu dient, die Gießmaße in der Porzellanfabrikation dünnflüssiger zu machen, und im übrigen zu den gleichen Zwecken wie Wasserglas benutzt wird.

Wasserglas. Wenn man Soda mit mehreren Molekülen Kieselsäure zusammenschmilzt, so erhält man beim Erkalten glasige Massen, die man bisher noch nicht hat zum Krystallisieren bringen können. Wenn man mehr als 5 Mol. Kieselsäure anwendet, bilden sich beim langsamen Erkalten der Masse zwar Krystalle, aber diese bestehen aus reiner Kieselsäure. Behandelt man solche Alkaligläser in gepulverter Form mit Wasser, so geht ihr gesamtes Alkali nebst einem Teil der Kiesel-

säure in Lösung. Die Kieselsäure löst sich vollständig, wenn ihre Menge nicht größer ist als etwa 3 Mol. auf 1 Mol. Natron. Die Lösungen sind nicht sehr beständig, mit der Zeit zersetzen sie sich, wobei entweder die Kieselsäure in Flocken ausfällt oder die ganze Masse zu einer Gallerte erstarrt. Die Zersetzung wird durch Eindampfen oder durch Zusatz von Metallsalzen stark beschleunigt. Nimmt man geschmolzenes Wasserglas von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ mit so viel Wasser auf, daß eine Lösung von 20° Bé. (spez. Gew. 1,16) entsteht, so bleibt ein Teil der Kieselsäure unlöslich zurück, und das in Lösung Gegangene entspricht der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$. Dampft man diese Lösung bis auf 50° Bé. (spez. Gew. 1,53) ein, so fällt von neuem Kieselsäure aus, und in der Lösung bleibt das einfache Silicat $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. Auf Zusatz von Natrium- oder Kaliumsalzen (Chlorid oder Nitrat) oder auch von gewissen organischen Substanzen zu einer Natriumsilicatlösung fällt ein gelatinöser Niederschlag aus, der bald als reine Kieselsäure, bald als sehr kieselsäurereiches Silicat angesprochen wird. Mit Ammoniak geben Wasserglaslösungen einen Niederschlag, der sich beim Kochen wieder löst. Der Zustand von Natriumsilicatlösungen kann bei gleicher Konzentration sehr verschieden sein, je nachdem, ob die Lösung heiß oder kalt bereitet und ob sie alt oder frisch ist. Mit der Zeit werden die Lösungen dickflüssig und gelatinieren schließlich, um sich beim Erhitzen wieder zu verflüssigen. Die Art des Niederschlags, der auf Zusatz von Fremdsalzen ausfällt, ist in hohem Grade von dem Zustande der Lösung abhängig.

Über die Versuche, Wasserglas aus Natriumchlorid, Kieselsäure und Wasserdampf herzustellen, s. Bd. VIII, 420. Erwähnt sei ferner die Bildung von Natriumsilicat als Nebenprodukt bei der Herstellung von Wasserstoff aus Silicium bzw. Ferrosilicium und Natronlauge (s. Silicium, Bd. X, 504 und Wasserstoff)



Das nach diesem Silicalprozeß gewonnene Wasserglas soll in England in der Seifenindustrie Verwendung finden (*Met. and Chem. Eng.* 20, 289).

Die technische Herstellung gab 1818 der Münchner v. FUCHS (*Dingler* 142, 365,427) an, der 45 Tl. Quarz mit 23 Tl. wasserfreier Soda unter Zusatz von 3 Tl. Holzkohlenpulver schmolz. BUCHNER (*Dingler* 143, 45) ersetzte die Soda durch Glaubersalz und benötigte infolgedessen größere Mengen von Kohle. Auf 100 Tl. Quarz werden 60 Tl. wasserfreies Natriumsulfat und 10–20 Tl. Holzkohle benutzt. KUHLMANN stellte Wasserglas durch Kochen von fein gepulvertem Feuerstein mit starker Natronlauge unter Druck her, während LIEBIG (*Dingler* 143, 210) hierfür geblühte Infusorienerde vorschlug. Das letztere Verfahren ist von CAPITAINE (*Dingler* 222, 363) weiter ausgearbeitet worden. Die Infusorienerde wird zwar leicht von der Lauge angegriffen, durch ihren Gehalt an organischen Substanzen, Eisen und Kalk erhält man aber trübe, schwer filtrierbare Wasserglaslösungen. In neuerer Zeit hat W. PUKALL (*B.* 49, 397) eine größere Anzahl von Alkalisilicatschmelzen ausgeführt und ihr Verhalten gegen Wasser untersucht.

Heute wird Wasserglas ausschließlich nach dem Schmelzverfahren hergestellt. Als Ausgangsmaterial dienen weißer, möglichst eisenfreier Sand und calcinierte Soda bzw. je nach den Marktverhältnissen an deren Stelle Glaubersalz und Holzkohle. Nach Angaben von L. WEBEL (*Ch. Ztg.* 41, 848) wird das Sulfatverfahren in den letzten Jahrzehnten ausschließlich angewendet. Die Schmelzen werden in Wannenöfen vorgenommen, wie sie zur Herstellung von Glas (Bd. VI, 228) benutzt werden. Bd. VIII, 545, 546, Abb. 170 und 171 sind Öfen abgebildet, die direkt zur Fabrikation von Wasserglas dienen. Sie werden mit Gasfeuerung

beheizt, die nach dem Regenerativ- oder Rekuperativsystem arbeitet. Ausführliche Angaben über die Herstellung von Wasserglas nebst der Beschreibung des Gaserzeugers, Schmelzofens u. s. w. gibt H. KNOBLAUCH (*Z. angew. Ch.* **1913**, 250); dort ist auch eine sehr zweckmäßige Beschickungsvorrichtung für den Schmelzofen abgebildet. Weitere Mitteilungen hat O. MAETZ (*Ch. Ztg.* **42**, 569 [1918]) gemacht. KNOBLAUCH verwendet nachstehende Mischungsverhältnisse: Für Natronwasserglas: 100 kg Sand, 56 kg Soda oder 100 kg Sand, 70 kg Glaubersalz, 4 kg Holzkohle; für Kaliwasserglas: 100 kg Sand, 66 kg Pottasche; für Doppelwasserglas: 100 kg Sand, 33 kg Pottasche, 26 kg Soda. Die einzelnen Bestandteile werden entweder von Hand oder durch eine Mischmaschine innigst miteinander gemischt. Vor Inbetriebsetzung eines neu erbauten Schmelzofens wird die Wanne des Ofens durch Einschmelzen von schwer schmelzbarem Flaschenglas mit einer Glasurschicht überzogen, wodurch die Steine der Wanne gegen den Angriff des Alkalis geschützt und die Fugen verkittet werden. Nach dem Ablassen der Glasschmelze wird das Gemisch von Sand und Soda eingetragen und so lange bei etwa 1100–1500° zerschmolzen, bis keine festen Teile mehr sichtbar sind; vorhandene Gasblasen sind ohne Belang. Hierauf läßt man die Schmelze in bereitstehende Wagen durch die Abstichöffnung ab, beläßt aber eine geringe Menge Wasserglas noch im Ofen. Weniger glatt als bei Verwendung von Soda oder Pottasche soll die Wasserglaserstellung mittels Glaubersalz erfolgen. Hierbei kann es vorkommen, daß bei zu wenig Kohle große Mengen unzersetzten Glaubersalzes in Gestalt einer leichtbeweglichen Masse auf der feurigflüssigen Schmelze bzw. unzersetzter Sand sich vorfinden. Man muß dann durch Aufstreuen von Kohle und durch reduzierendes Feuer diesen Fehler korrigieren; jedoch findet die Umsetzung der entmischten Masse nur langsam statt. Ist dagegen zuviel Kohle vorhanden, so entsteht ein rotbrauner Schaum, und es bilden sich reichliche Mengen von Schwefelnatrium, die sich schwer umsetzen und durch Zugabe von Glaubersalz und oxydierendes Feuer entfernt werden müssen. Das Wasserglas behält dann immer eine gelbe Farbe und enthält Schwefelnatrium. Zweckmäßiger dürfte es sein, nach dem Vorschlage von MAETZ dem Gemisch von 100 kg Sand, 75 kg Glaubersalz und 8 kg Kohle geringe Mengen von Soda beizumischen.

Holzkohle soll nicht durch Steinkohle oder Anthrazit ersetzt werden können, da hierdurch zu große Mengen Asche in das Wasserglas eingeführt werden, wodurch die Löslichkeit beeinträchtigt wird. Sägemehl hat sich dagegen gut als Reduktionsmittel bewährt, besonders, wenn es schwach befeuchtet und innig mit dem Glaubersalz vermischt wird.

Bei einem Schmelzofen von $3 \times 9 \text{ m}$ mit 27 qm Schmelzfläche können in 24 Stunden etwa 9 cbm , entsprechend $22\,000 \text{ kg}$, Wasserglas unter Verwendung von 5000 kg Brennmaterial von 7000 W. E. erzeugt werden. Anstatt das Wasserglas von Zeit zu Zeit durch Abstich zu entfernen, schlägt MAETZ vor, das gebildete Wasserglas kontinuierlich abfließen zu lassen und in die zur Aufnahme dienenden Wagen etwas Wasser zu geben, damit das Wasserglas sofort abgeschreckt wird und sich leichter zerkleinern läßt. Das in Wasser abgeschreckte Glas wird in faustgroße Stücke zerschlagen und in die Lösetrommeln eingefüllt. Diese sind aus starkem Eisenblech gefertigt, haben $1000\text{--}10\,000 \text{ l}$ Inhalt und sind mittels starker Achsen auf beiden Böden in eisernen Lagerböcken drehbar aufgehängt. Da sie einen Druck von mindestens $\frac{5}{8} \text{ Atm.}$ aushalten müssen, so wird man wohl besser Autoklaven benutzen. Das Auflösen des Glases erfolgt durch Einleiten von Dampf unter langsamer Rotation (6 Umdrehungen in der Minute) der Trommel und dauert etwa

6 Stunden. Zur Herstellung von Wasserglas von 38° Bé. sind für 1 kg Festglas etwa 1,5–2 kg Dampf nötig. Nach erfolgter Lösung wird das Wasserglas durch den Dampfdruck in die Absatzgefäße gedrückt, worin sich der größte Teil des Schlammes absetzt, und die überstehende Flüssigkeit zur völligen Klärung durch Filterpressen geschickt. Wird hochkonzentrierte Wasserglaslösung benötigt, so ist noch Eindampfen erforderlich; dies erfolgt in Vakuumverdampfern, die mit Rührwerk ausgestattet sind. Zweckmäßiger dürfte es aber sein, direkt stärkeres Wasserglas beim Lösen zu erzeugen und durch gute Isolation der Lösetrommel dafür zu sorgen, daß nicht zuviel Dampf kondensiert wird. Da Wasserglaslösungen durch Verdunsten von Wasser und Ausflocken stets eindicken, so empfiehlt es sich, nur festes Wasserglas zu lagern.

Ein neues, sehr einfaches Verfahren zum Löslichmachen von Alkalisilicatschmelzen ist in dem *E. P.* 11959 [1914] von J. W. SPENSLEY und J. W. BATTERSBY, Manchester, angegeben. Es beruht auf der Beobachtung, daß beim Vermahlen der abgeschreckten Silicatschmelze mittels Flintsteine in einer Kugelmühle bei Gegenwart einer zur Lösung unzureichenden Menge Wassers ein viscoses Produkt erhalten wird, das beim Lagern oder rascher durch gelindes Erwärmen fest wird und sich dann leicht pulverisieren läßt. Das Pulver löst sich sehr leicht in Wasser völlig auf und unterscheidet sich dadurch scharf von der fein pulverisierten Silicatschmelze, die kaum in warmem Wasser löslich ist. Das nach dem neuen Verfahren hergestellte Wasserglaspulver kann zum Füllen von Seifen vorteilhaft verwendet werden und kann natürlich auch zur Darstellung von Wasserglaslösungen dienen. Durch das Zermahlen bei Gegenwart von wenig Wasser wird also ein bequemerer Löslichmachen der Schmelze bewirkt als durch das bisher übliche Erhitzen mit Wasser unter Druck, wobei nur relativ dünne Wasserglaslösungen erhalten werden können.

In den *D. R. P.* 223417 und 235365 schlägt R. EBERHARD vor, zu Lösungen von Wasserglas Chromsäure, Chromalaun, Aluminium-, Blei-, Zinksalze zuzusetzen; was hiermit bezweckt werden soll, ist unverständlich. Über die Herstellung von Wasserglasmehl (Gemische von Wasserglas und Glaubersalz) macht C. NIEGEMANN (*Seifens.* 46, 205) Angaben.

Das feste Handelsprodukt stellt glasartige Stücke dar, die durch Eisenoxydul grünlich, durch Eisenoxyd grau gefärbt sind; die wässerigen Lösungen haben meist 37–40° Bé. und etwa 70% SiO_2 ; sie müssen zur Vermeidung von Kieselsäuregallerte-Ausscheidung unter Luftabschluß aufbewahrt werden. Beim Eintrocknen der wässerigen Lösung hinterbleibt eine harte glasartige Masse, die nicht zerfließlich ist und bindende Kraft besitzt (s. Verwendung). Die wässrige Lösung reagiert alkalisch und wird durch Alkohol gefällt.

Verwendung. Wasserglas und besonders das Kaliwasserglas findet nach dem Vorschlage von v. FUCHS Anwendung als Bindemittel für Malerfarben (Bd. VII, 698, 705) in der Monumentalmalerei (Stereochromie); jedoch sind die Gemälde nicht haltbar (s. auch *Farben Ztg.* 17, 2636). Es dient ferner als Flammenschutzmittel für Holz und Gewebe (Bd. V, 560), zum Imprägnieren von Papiergeweben (Bd. VII, 487, Bd. VIII, 710), in der Färberei (Bd. V, 243, 249) und Druckerei (Bd. IV, 125, 186), zum Bescheren der Seide (Bd. VI, 170), zum Leimen des Papiers (Bd. VIII, 674, 688), als Antikatalysator beim Bleichen von Gespinnstfasern mit Natriumsuperoxyd (Bd. VII, 138), als Abbeizmittel für Öl- und Lackanstriche, zum Versteifen des Leinenverbands bei Knochenbrüchen, zur Herstellung von Kitten und Klebemitteln (Bd. VII, 15, 16, 19), besonders in Verbindung mit Kaolin und Asbest, zum Befestigen von Etiketten auf Glas. Wichtig ist seine Verwendung zur Herstellung von Kunststeinen (Bd. VII, 348, 354, 355, 687), säurefestem Mörtel (Bd. VIII, 270) und als Füllmittel für Seife (Bd. X, 354, 378); jedoch greift die wasserglashaltige Seife die Gewebe mit der

Dauer stark an (*Seifens.* 33, 67). Gemische von Wasserglas und Magnesiumchlorid, die eine Gallerte bilden, sind als Reinigungsmittel vorgeschlagen (*D. R. P.* 325 796). Als Konservierungsmittel für Eier (Bd. IV, 515, VII, 183) hat sich Wasserglaslösung von 4–10% gut bewährt; wichtig ist, daß die Produkte nicht zuviel freies Alkali enthalten (*Z. angew. Ch.* 1917, II, 325, 408) sowie kein Schwefelnatrium. Von geringerer Bedeutung ist seine Verwendung zum Reinigen von Fetten (Bd. V, 393), in der Gerberei (Bd. VI, 108), zur Herstellung von Emaille (Bd. IV, 551). Gemische von Glaubersalz und Wasserglas sind zurzeit im Handel als Ersatz der Alkalien in den Glassätzen (*Sprechs.* 53, 21). Auf die Verwendung von Wasserglas zur Herstellung von Natriumfluorid (Bd. V, 512), künstlichem Mineralwasser (Bd. VIII, 151) und kolloidaler Kieselsäure (Bd. VII; 137; VIII, 605, s. o. 520) sei hingewiesen, ebenso auf die Umwandlung in Soda (Bd. VIII, 421).

Untersuchung. Die Kieselsäure wird nach den gebräuchlichen Verfahren oder durch Titration mit Normalsäure (Methylorange als Indicator) bestimmt. Freies Ätznatron kann nach der von P. HEERMANN (*Ch. Ztg.* 28, 879, 883) angegebenen Methode bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird verdünnte Wasserglaslösung mit Bariumchloridlösung versetzt, das ausgeschiedene Bariumsilicat filtriert und im Filtrat das freie Ätznatron titriert. Auch nach Ausfällen des Natriumsilicats mit Alkohol und Kochsalzlösung läßt sich im Filtrat das Ätznatron titrieren.

Literatur: L. E. ANDÉS, Wasserglas und Infusorienerde. Wien und Leipzig 1907. — W. u. D. ASCH, Die Silicate in chemischer und technischer Beziehung. Berlin 1911. — R. BIEDERMANN, Siliciumverbindungen in A. W. HOFMANN'S Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie. Braunschweig 1875. — H. LE CHATELIER, Kieselsäure und Silicate, übersetzt von H. FINKELSTEIN. F. Ullmann. Leipzig 1920.

Silit, Silundum s. Bd. III, 289 sowie *Ch. Ztrbl.* 1915, II, 635.

Similor ist eine im Kunstgewerbe verwendete Legierung von goldähnlicher Farbe, die aus Kupfer und Zink oder Kupfer, Zink und Zinn besteht. KAISER gibt als Zusammensetzung an: 89,4% Cu, 10,0% Zn, 0,6% Sn bzw. 83,7% Cu, 9,3% Zn, 7% Sn. Es handelt sich also um messingartige Legierungen (s. Messing, Bd. VIII, 31).

E. H. Schulz.

Siran (TEMMLER-WERKE, Detmold), dem Sirolin bzw. Pertussin nachgebildetes Präparat, das aus 10 g guajacolsulfosaurem Kalium, 8 g Extr. Thymi conc., 1 g Thymol, Sirup. Ment. pip. ad 170,0 bestehen soll. Neuerdings in der Zusammensetzung erheblich abweichend; vgl. *Ap. Z.* 1920, Nr. 15.

Zernik.

Siriusgelb G in Teig (BASF) ist Naphthanthrachinon. Nach *D. R. P.* 193 961 wird Phthalsäureanhydrid mit Naphthalin zur α -Naphthoylbenzoesäure und diese dann mittels Schwefelsäure zum α,β -Naphthanthrachinon kondensiert. Aus der in Wasser unlöslichen Paste stellte LÜTTRINGHAUS 1908 durch Mischen mit geeigneten Substraten rein grünstichig gelbe Lacke her.

Ristenpart.

Sirolin (CHEM. WERKE GRENZACH), etwa 7% ige Lösung von Thiocol (s. Bd. VI, 382) in mit Pomeranzenextrakt aromatisiertem Zuckersirup. Seit 1900 bei Erkrankungen der Atmungsorgane angewendet; vielfach nachgeahmt.

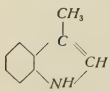
Zernik.

Sitarafarbstoffe (t. Meer) sind Lackfarbstoffe.

Sitaraechtröt RL ist gleich Graphitolechtröt (Bd. VI, 380); Sitararorange I; Sitararot ist gleich Autolröt BL (Bd. II, 60).

Ristenpart.

Skatol, 3-Methyl-indol, ist eine aus Ligroin in Blättchen krystallisierende Substanz von fäkalartigem Geruch, der allerdings sehr abgeschwächt ist, wenn die Verbindung völlig rein ist. *Schmelzp.* 95°; *Kp*₇₅₅ 265–266°. 100 ccm Wasser lösen bei 16° 0,45 g. Mit Wasserdampf flüchtig. Farbreaktionen der Substanz s. REICHL *M.* 11, 156; BLUMENTHAL, *Bio. Z.* 19, 521. Das Pikrat krystallisiert in roten Nadeln. Skatol kommt mit Indol zusammen in den menschlichen Faeces vor. Es findet sich im Zibeth, ferner



im Holz von *Celtis reticulosa* (0,01 %) und entsteht bei der Fäulnis von Eiweiß, Fleisch u. s. w. Synthetisch erhält man es am leichtesten aus dem Phenylhydrazon des Propionaldehyds $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Man versetzt 10 Tl. Phenylhydrazin unter Kühlung mit 6 Tl. Propionaldehyd; die Reaktion tritt schnell ein. Man trocknet mit Pottasche und reinigt das Hydrazon durch Vakuumdestillation. Die Kondensation zum Skatol kann man durch Erhitzen mit molekularen Mengen Zinkchlorid auf 180° erzielen (E. FISCHER, *A.* **236**, 138; *D. R. P.* 38784). Bessere Ausbeuten (60 % der Theorie) erhält man aber durch Kupferchlorür, das katalytisch wirkt (A. E. ARBUSOW und W. M. TICHWINSKY, *B.* **43**, 2302 [1910]). Man erhitzt 50 g Phenylhydrazon mit 0,1 g Kupferchlorür im Metallbad auf 180° bis schließlich 220° und destilliert unter vermindertem Druck das Skatol ab. Verwendet man an Stelle des Kupferchlorürs 0,1 g Zinkchlorid, so steigt die Ausbeute auf 73—74 % der Theorie. Verdünnt man gemäß der Angabe des *D. R. P.* 238138 der GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., Duisburg-Meiderich, das Propionalphenylhydrazon mit Methylnaphthalin und kondensiert mit Zinkchlorid, so steigt die Ausbeute auf 80 % der Theorie. Man verwendet die Verbindung bei Herstellung künstlicher Blumengerüche (HEINE & Co., *D. R. P.* 139869).
Cohn.

Smalte s. Kobaltfarben, Bd. VII, 29.

Smaragdgrün kryst. (Bayer, Ciba, t. Meer, Wülfig) ist gleich Äthylgrün (Bd. II, 11).
Ristenpart.

Soda s. Natriumverbindungen, Bd. VIII, 381.

Solaminfarbstoffe (*Agfa*) sind substantive Baumwollfarbstoffe.

Solaminblau B, R, 1902, FF, 1904, BF, 1910. FF und BF dienen auch für Halbwolle; BF ist sehr lichtecht und auch für die Apparatefärberei geeignet. Solaminrot S BL, 1913, ist ebenfalls hervorragend lichtecht und färbt Halbwolle seitenleich.

Solanaceenalkaloide. Die Familie der Solanaceen ist chemisch dadurch ausgezeichnet, daß die zu ihr gehörigen Arten giftige Alkaloide führen. Von diesen sind am verbreitetsten das Hyoscyamin, das Atropin und das Scopolamin, während das Solanin, Nicotin und einige wenig untersuchte Alkaloide nur in einzelnen wenigen Arten vorkommen. Die 3 erstgenannten haben ähnliche physiologische Wirkung, indem sie sämtlich Mydriatica sind; im Arzneischatz kommt ihnen eine hervorragende Bedeutung zu; sie gehören ferner chemisch zusammen, indem sie die Säureester zweier chemisch einander nahestehenden Basen, des Tropins bzw. des Scopolins, sind und als Tropeine bzw. als Scopleine aufgefaßt werden müssen. Auf dieser Grundlage werden im folgenden die Solanaceenalkaloide behandelt.

Die mydriatisch wirkenden Alkaloide.

Über die Konstitution s. Bd. I, 232. Neben den Alkaloiden selbst kommen in den Pflanzen auch ihre Zersetzungsprodukte, das Tropin bzw. Scopolin und das Apotropin (Belladonnin), vor. Ein besonderes Alkaloid, das Pseudohyoscyamin, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$, ist (neben Hyoscyamin und Scopolamin) in den Blättern von *Duboisia myoporoides* aufgefunden worden. Es scheint, daß das Atropin in den Pflanzen erst als sekundäres Produkt auftritt und immer durch Umlagerung des Hyoscyamins entsteht. Früher zählte man zu den mydriatisch wirkenden Alkaloiden noch das Daturin und Duboisin; indes versteht man heute darunter nur die naturellen Alkaloide aus *Datura stramonium* bzw. *Duboisia*, wobei man sich nicht weiter darum bekümmert, wieviel Anteile von Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin darin zugegen sind.

Atropin und Hyoscyamin sind Stereoisomere der Formel $C_{17}H_{23}O_3N$. Da das Tropin optisch-inaktiv ist, so wird die Isomerie nur durch die Natur des Säurekomponenten bedingt. Es ist das Atropin dl-Tropasäuretropein, das Hyoscyamin l-Tropasäuretropein. Auch das Scopolin ist optisch-inaktiv; es ist das linksdrehende Scopolamin l-Tropasäurescopolein, das inaktive Scopolamin dl-Tropasäurescopolein. Die Inaktivierung der aktiven Basen vollzieht sich sehr leicht; das ist von Bedeutung für die Fabrikation; da das officinelle Atropin inaktiv ist, so läuft die Fabrikation darauf hinaus, das Hyoscyamin möglichst in Atropin zu verwandeln, und da neben dem officinellen linksdrehenden Scopolamin auch das inaktive in Gebrauch ist, so läuft hier die Gewinnung darauf hinaus, entweder die Inaktivierung möglichst zu verhindern oder nach Bedarf herbeizuführen. Hyoscyaminsalz lagert sich schon bei Gegenwart von Atropinsalz um, die freie Base beim Erhitzen auf $109-110^{\circ}$ und bei der Einwirkung von Ätznatron auf die alkoholische Lösung des Alkaloids (WILL).

In ähnlicher Weise vollzieht sich die Umwandlung des aktiven Scopolamins in die inaktive Form. Ein vollkommen reines inaktives Scopolamin wird nach RIEDEL (RIEDEL'S Berichte 1906) durch Hinzufügen von sehr geringen Mengen Ätzkali in alkoholischer Lösung unter vorsichtiger Anwendung von Wärme gewonnen.

Über die Fabrikation ist Bd. I, 250 das Notwendige gesagt; es kommt nur das über die Inaktivierung Gesagte hinzu. Das früher als Hyoscin bezeichnete Alkaloid ist als identisch mit Scopolamin anzusehen. Das Atroscin genannte Alkaloid ist das Dihydrat des inaktiven Scopolamins $C_{17}H_{21}O_4N + 2 H_2O$.

Die mydriatisch wirkenden Alkaloide zeichnen sich durch besondere Reaktionen aus (s. Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin); ein Hauptcharakteristicum ist die Form und der Schmelzpunkt der Golddoppelsalze.

Zur Alkaloidbestimmung in den Drogen geben die Arzneibücher Methoden an. Bei diesen wird der Gesamtalkaloidgehalt, bezogen auf Hyoscyamin, ermittelt. Ebenfalls lassen die Arzneibücher die galenischen Präparate, als welche fast ausschließlich die Extrakte in Betracht kommen, auf ihren Alkaloidgehalt untersuchen. Die Methoden sind maßanalytisch mit n_{100} -Lösungen und Jodeosin als Indicator. Das deutsche Arzneibuch verfährt bei Folia Belladonnae, Folia Hyoscyami, Extractum Belladonnae und Extractum Hyoscyami folgendermaßen:

20 g fein gepulverte, d. h. durch ein Sieb von annähernd 0,15 mm Maschenweite getriebene Blätter übergießt man in einem Arzneiglas mit 120 g Äther sowie nach kräftigem Umschütteln mit 5 g Natronlauge und 5 g Wasser und läßt das Gemisch unter häufigem kräftigen Umschütteln 1 Stunde lang stehen. Nach vollständiger Klärung werden 60 g der Ätherlösung (= 10 g Blätter) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen abfiltriert und davon etwa $\frac{2}{3}$ des Äthers abdestilliert. Darauf bringt man den erkalteten Rückstand in einen Scheidetrichter I, spült das Kölbchen 3mal mit je 5 ccm Äther, dann einmal mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (1+49) nach, gießt auch diese Flüssigkeiten in den Scheidetrichter und schüttelt hierauf 2 Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung läßt man die Salzsäurelösung in einen Scheidetrichter II abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch 2mal in derselben Weise mit je 5 ccm verdünnter Salzsäure (1+49), die zuvor zum weiteren Nachspülen des Kölbchens verwendet wurde.

Die vereinigten Salzsäureauszüge versetzt man mit 5 ccm Chloroform, fügt Natriumcarbonatlösung (1+2) bis zur alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt das Gemisch sofort 2 Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung läßt man den Chloroformauszug in einen Scheidetrichter III abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch 3mal in derselben Weise mit je 5 ccm Chloroform. Zu den vereinigten Chloroformauszügen fügt man alsdann bei Folia Hyoscyami 10 ccm, bei Folia Belladonnae 20 ccm n_{100} -Salzsäure und so viel Äther hinzu, daß das Chloroform-Äthergemisch auf der Salzsäure schwimmt, und schüttelt 2 Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung filtriert man die saure Flüssigkeit durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in eine etwa 200 ccm fassende Flasche aus weißem Glase, schüttelt das Chloroform-Äthergemisch noch 3mal mit je 10 ccm Wasser je 2 Minuten lang, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit auf etwa 100 ccm. Nach Zusatz von so viel Äther, daß dessen Schicht die Höhe von etwa 1 cm erreicht, und von 10 Tropfen Jodeosinlösung titriert man mit n_{100} -Kalilauge zurück. Es dürfen bei Folia Hyoscyami höchstens 7,6 ccm, bei Folia Belladonnae höchstens 9,6 ccm n_{100} -Kalilauge erforderlich sein, so daß bei Folia Hyoscyami mindestens 2,4 ccm, bei Folia Belladonnae mindestens 10,4 ccm n_{100} -Salzsäure zur Sättigung des vorhandenen Alkaloids

verbraucht werden, was einem Mindestgehalt von 0,07% Hyoscyamin in Folia Hyoscyami bzw. 0,3% Hyoscyamin in Folia Belladonnae entspricht ($1\text{ ccm } n_{100}^{\text{Salzsäure}} = 0,00289\text{ g Hyoscyamin, Jodeosin als Indicator}$).

Bei dieser Titration und überhaupt bei allen Titrationen mit Jodeosin als Indicator ist zu beachten, daß das Wasser, welches sich in der zu titrierenden Flüssigkeit befindet, vollständig neutral ist und daß auch das Glas an das Wasser kein Alkali abgibt. Neutrales Wasser läßt sich durch Neutralisieren des destillierten Wassers mit $n_{100}^{\text{Salzsäure}}$ darstellen; man setzt von derselben so lange zu, bis eine Probe nach Zugabe von Äther und einigen Tropfen Jodeosin kein Alkali mehr anzeigt.

Bei der Bestimmung des Alkaloidgehalts in den Extrakten verfährt man sinngemäß in ähnlicher Weise. 3 g Extrakt löst man in 5 g Wasser und 5 g absolutem Alkohol, fügt 5 g Sodalösung und 70 g Äther hinzu, schüttelt und verarbeitet 50 g (= 2 g Extrakt) der ätherischen Lösung weiter (Aufnehmen mit Salzsäure, Alkalischemachen mit Sodalösung, Aufnehmen mit Chloroform, nachher Aufnehmen mit $n_{100}^{\text{Salzsäure}}$ und Titrieren mit Jodeosin als Indicator). Extractum Belladonnae soll 1,5%, Extractum Hyoscyami 0,5% Hyoscyamin enthalten.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehalts behufs Darstellung von Atropin bzw. Hyoscyamin ist die Bestimmungsmethode des D. A. 5 nicht genügend. Hierzu haben sich die Fabriken ihre besonderen Methoden ausgearbeitet.

Atropin bildet nach dem Ergänzungsbuch zu D. A. 5 farblose, durchscheinende, glänzende, säulenförmige Krystalle, die in Wasser nur wenig löslich, in Weingeist, Äther, Chloroform und verdünnten Säuren aber leicht löslich sind und bei 114,5–115,5° schmelzen. Die alkoholische Lösung besitzt einen bitteren, kratzenden Geschmack und alkalische Reaktion. Zur Identifizierung dienen folgende 2 Reaktionen: 1. Gibt man zu 0,01 g Atropin, das im Probierrohr bis zum Auftreten weißer Nebel erhitzt wurde, 1,5 ccm Schwefelsäure, erwärmt dann bis zur beginnenden Bräunung und setzt sofort vorsichtig 2 ccm Wasser hinzu, so tritt ein eigenartiger Blütengeruch (nach Schlehenblüten?) auf; nach Zusatz eines Krystalls Kaliumpermanganat riecht die Flüssigkeit nach Bittermandelöl; 2. wird 0,01 g Atropin mit 5 Tropfen rauchender Salpetersäure in einem Porzellanschälchen im Wasserbad eingetrocknet, so hinterbleibt ein kaum gelblich gefärbter Rückstand, der nach dem Erkalten beim Übergießen mit weingeistiger Kalilauge eine violette Färbung annimmt (VITALISCHE Reaktion). Der genügende Grad der Reinheit und die Abwesenheit gewisser fremder Alkaloide ergibt sich aus dem Verhalten gegen konz. Schwefelsäure und Salpetersäure. 0,05 g Atropin muß sich in 1 ccm Schwefelsäure ohne Färbung lösen; auch nach Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure darf sich diese Lösung nicht färben. Die Handelsware darf beim Erhitzen höchstens 0,1% Rückstand hinterlassen. Größte Einzelgabe 0,0005 g, größte Tagesgabe 0,0015 g.

Das Atropinsulfat, $(C_{17}H_{23}O_3N)_2H_2SO_4 \cdot H_2O$, bildet nach D. A. 5 ein weißes krystallinisches Pulver, das sich in 1 Tl. Wasser und in 3 Tl. Weingeist löst; in Äther und in Chloroform ist es fast unlöslich. Die Lösungen sind farblos, verändern Lackmuspapier nicht und schmecken bitter und nachhaltig kratzend. An der Luft verliert Atropinsulfat meist einen Teil seines Krystallwassers; bei 100° wird es wasserfrei. Die wässrige Lösung (1 + 59) wird durch Natronlauge getrübt, dagegen dürfen 10 ccm der wässrigen Lösung durch 4 ccm Ammoniakflüssigkeit (auf einmal zusetzen) nicht sofort verändert werden (Apoatropin). Zur Identifizierung dienen die gleichen Reaktionen wie bei der freien Base (s. o.); auch gegen Schwefelsäure und Salpetersäure muß sich Atropinsulfat wie die freie Base verhalten. Die Handelsware darf ebenfalls beim Verbrennen höchstens 0,1% Rückstand hinterlassen. Das aus der wässrigen Lösung (1 + 24) auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit nach einiger Zeit in Krystallen ausgeschiedene Atropin muß nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure bei 115,5° schmelzen. Die Anwesenheit des vor allem in Betracht kommenden Hyoscyamins würde, wenn es in nicht zu kleinen Mengen zugegen ist, den Schmelzpunkt herabdrücken. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes soll man nach GADAMER die Probe nicht verreiben,

da verriebenes Atropin einen niedrigeren Schmelzpunkt (112–113°) zeigen soll. Ob Hyoscyaminsulfat im Atropinsulfat vorhanden ist, wird einwandfrei nur durch die Polarisation gefunden. Hyoscyaminhaltige Ware ist linksdrehend. Nach *D. A. 5* soll Atropinsulfat durch Trocknen bei 100° höchstens 2,6% an Gewicht verlieren; indessen zeigt die Handelsware stets einen etwas höheren Wassergehalt; es scheint, daß die Forderung des *D. A. 5* schlecht zu erfüllen ist. Größte Einzelgabe 0,0015 g, größte Tagesgabe 0,003 g.

Das Atropinvalerianat, $C_{17}H_{23}O_3N \cdot C_5H_{10}O_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, bildet nach dem Ergänzungsbuch zu *D. A. 5* farblose, durchscheinende, hygroskopische, schwach nach Baldriansäure riechende Krystalle, die sich in Wasser und Weingeist sehr leicht zu einer neutralen oder sehr schwach alkalisch reagierenden, bitter und anhaltend kratzend schmeckenden Flüssigkeit lösen. In Äther ist das Salz nur wenig löslich. Zur Identifizierung des Atropins dient die VITALISCHE Reaktion, zur Prüfung auf Reinheit die Ammoniakprobe auf Apoatropin und das Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure (s. Atropinsulfat). Beim Verbrennen darf höchstens 0,1% Rückstand hinterbleiben. Größte Einzelgabe 0,0015 g, größte Tagesgabe 0,004 g.

Hyoscyamin krystallisiert in feinen weißen Nadeln, die sich gegen Lösungsmittel wie das Atropin verhalten. Die weingeistige Lösung zeigt auch wie dieses alkalische Reaktion und besitzt einen bitteren, kratzenden Geschmack. *Schmelzp.* 106–108°. Im übrigen gilt für die Identifizierung und die Reinheitsprüfung das von Atropin Gesagte. Größte Einzelgabe 0,002 g, größte Tagesgabe 0,006 g (Ergänzungsbuch zu *D. A. 5*). Von den Hyoscyaminsalzen ist hauptsächlich das Sulfat $(C_{17}H_{23}O_3N)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2 H_2O$ in Gebrauch. Feine, weiße, geruchlose Nadeln von bitterem scharfen Geschmack, die die Reaktionen des Atropinsulfats zeigen (Ergänzungsbuch). *Schmelzp.* etwa 203°. Größte Einzelgabe 0,004 g, größte Tagesgabe 0,012 g (Ergänzungsbuch).

Scopolaminbromhydrat, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HBr \cdot 3 H_2O$, bildet nach *D. A. 5* ansehnliche, farblose, rhombische Krystalle, die sich in Wasser und Weingeist leicht zu einer farblosen, bitter und zugleich kratzend schmeckenden, Lackmuspapier schwach rötenden Flüssigkeit lösen. In Äther und in Chloroform ist das Salz nur wenig löslich. Die wässrige Lösung dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links, und es soll das Drehungsvermögen einer 5%igen Lösung, berechnet auf wasserfreies Salz, $[\alpha]_{D^{25}} = -24^\circ 45'$ sein. Durch Trocknen über Schwefelsäure oder bei 100° verliert das Scopolaminbromhydrat etwa 12,3% an Gewicht, d. i. das gesamte Krystallwasser. Der Schmelzpunkt des über Schwefelsäure getrockneten Salzes liegt bei etwa 190°. Durch Natronlauge wird die Lösung nur vorübergehend weißlich getrübt, durch Ammoniakflüssigkeit dagegen nicht verändert. Das Scopolamin und seine Salze zeigen die VITALISCHE Reaktion. Das offizinelle Präparat muß frei von Apoatropin sein; die wässrige Lösung (1 + 99) darf, mit 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 + 999) versetzt, innerhalb 5 Minuten keine Entfärbung zeigen (Apoatropin). Scopolaminbromhydrat darf beim Verbrennen höchstens 0,1% Rückstand hinterlassen. Wird Hyoscinbromhydrat verordnet, so ist nach *D. A. 5* dafür Scopolaminbromhydrat abzugeben. Größte Einzelgabe 0,0005 g, größte Tagesgabe 0,0015 g. Wird, wie ab und zu geschieht, das inaktive Salz verordnet, so ist dieses abzugeben; eine Substitution durch das aktive Salz ist nicht gestattet.

Das Ergänzungsbuch zu *D. A. 5* führt noch das Scopolaminchlorhydrat, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HCl \cdot 2 H_2O$, an, ein weißes krystallinisches Pulver oder weiße Krystalle, die in Wasser leicht, in Weingeist weniger leicht löslich sind. Die wässrige Lösung gibt mit Silbernitratlösung einen weißen käsigem Niederschlag von den Eigenschaften

des Chlorsilbers. Größte Einzelgabe und Tagesgabe wie bei dem bromwasserstoffsäuren Salz.

Eine Lösung von Scopolaminchlorhydrat und Morphinchlorhydrat bringt *Riedel* unter dem Namen Scopomorphin in den Handel.

Derivate der mydriatisch wirkenden Alkaloide.

Die Chemie der mydriatisch wirkenden Alkaloide hat zur Darstellung einer Anzahl synthetischer Produkte angeregt. Das eine Mal handelte es sich darum, das stickstoffhaltige Spaltungsprodukt, das Tropin bzw. Scopolin, mit einer andern Säure zu esterifizieren, als die der natürlich vorkommenden Alkaloide war; so gelangte man zu den sog. Tropeinen bzw. Scopoleinen, von denen das Homatropin das älteste und bekannteste ist; das andere Mal handelte es sich darum, die natürlichen Alkaloide durch Anlagerung von Halogenalkylen in der Wirkung abzuändern; das bekannteste Produkt in dieser Richtung ist das Atropinbrommethylat des Ergänzungsbuches; eine dritte Anregung bot die Totalsynthese des Tropins bzw. Scopolins. Für das erste Problem, die Darstellung der Tropeine, war der Boden dadurch günstig, daß sich in den Mutterlaugen von der Atropinfabrikation Tropin als solches und in Form von Nebenalkaloiden (Apoatropin) vorfindet. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Cocainfabrikation bezüglich des Ekgonins. Die Totalsynthese ist über das theoretisch Interessante nicht hinausgekommen (*M. L. B., D. R. P.* 69090).

I. Tropeine und Scopoleine.

Homatropinbromhydrat, $C_{16}H_{21}O_3N \cdot HBr$, ist in den meisten Arzneibüchern aufgenommen. Es wird durch wiederholtes Eindampfen von mandelsaurem Tropin mit verdünnter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, Entfernen der nicht angegriffenen Mandelsäure und des nicht angegriffenen Tropins und Neutralisieren der abgeschiedenen Base mit Bromwasserstoffsäure erhalten.

Das Homatropinbromhydrat stellt nach *D. A. 5* ein weißes, geruchloses, krystallinisches, leicht in Wasser, schwerer in Weingeist lösliches Pulver mit einem annähernden Schmelzpunkt von 214° dar. In der wässerigen Lösung (1 + 19) bewirken Quecksilberchloridlösung sowie ein sehr geringer Überschuß von Kalilauge eine weiße, Jodlösung eine braune Fällung. Die wässrige Lösung darf Lackmuspapier nicht verändern und durch Gerbsäurelösung und nach Zusatz von Salzsäure auch durch Platinchloridlösung nicht gefällt werden (fremde Alkaloide). Silbernitratlösung ruft eine gelbliche Fällung von Bromsilber hervor. Zum Unterschied von Atropin gibt das Homatropin bei der VITALISCHEN Probe keine violette, sondern eine rotgelbe Färbung. Das Handelspräparat darf beim Verbrennen höchstens 0,1% Rückstand hinterlassen und beim Aufbewahren über Schwefelsäure nicht an Gewicht verlieren. Größte Einzelgabe 0,001 g, größte Tagesgabe 0,003 g.

Ein in der Art der Esterifizierung besonderes Verfahren ist in *D. R. P.* 95853 (TÄUBER, übertragen an *Merck*) beschrieben. An dieser Stelle kommen noch in Betracht *D. R. P.* 79870 (*Merck*, Verfahren zur Herstellung von Lactyltropein), *D. R. P.* 79864 (*Merck*, Verfahren zur Darstellung von Scopolinen [Acidylscopolinen]), *D. R. P.* 151189 und 157693 (CHININFABRIK BRAUNSCHWEIG, Darstellung von Estern bzw. Oxysäureestern der Alkamine), *D. R. P.* 247455 nebst Zusatz 247456 (HOFFMANN-LA ROCHE, Verfahren zur Darstellung der Esterschwefelsäuren der Alkyllammoniumsalze von Oxysäureestern der Alkamine bzw. zur Darstellung der Esterschwefelsäure

von Oxysäuren der Alkamine). Das Aposcopolamin beschreibt das *D. R. P.* 247 819 (HOFFMANN-LA ROCHE, erloschen), eine Isovaleriansäureverbindung des Scopolamins die Anmeldung 18008 (TEICHGRAEBER, Patent versagt).

II. Alkylderivate.

Atropinmethylbromid, $C_{17}H_{23}O_3N \cdot CH_3Br$. Das Ergänzungsbuch beschreibt dieses Präparat als weiße Blättchen, die sich in Wasser sowie in verdünntem Wein-geist leicht, in absolutem Alkohol und Chloroform schwer lösen und bei 222–223° schmelzen. Es gibt wie das Atropin die VITALISCHE Reaktion mit violetter Farbe, den Blütengeruch des Atropins beim Erwärmen mit Schwefelsäure nach weiterem Zusatz von Wasser und den Geruch nach Bittermandelöl nach Zusatz eines kleinen Krystalls Kaliumpermanganat. Setzt man der Lösung von 0,1 g Atropinbrommethylat in 5 ccm Wasser einige Tropfen Salzsäure und Chlorwasser hinzu und schüttelt dann mit Chloroform, so färbt sich letzteres rotbraun. Größte Einzelgabe 0,0015 g, größte Tagesgabe 0,004 g.

An dieser Stelle kommen in Betracht die Patente *D. R. P.* 145 996 (*Merck*, Verfahren zur Darstellung der Brommethylate und Bromäthylate von Alkaloiden der Tropein- und Scopoleingruppe), *D. R. P.* 228 204 (*GERBER*, Verfahren zur Darstellung von Halogenalkylaten und Alkylnitratene der Alkaloide der Tropein- und Scopoleinreihe, erloschen) und *D. R. P.* 137 622 nebst Zusatz 138 443 (*Bayer*, Verfahren zur Darstellung der Atropiniumalkylnitrate).

Abbauprodukte beschreibt die Patentanmeldung 69237 (CHEMISCHE WERKE GRENZACH), Zusatz zu *D. R. P.* 286 743 (s. Opiumalkaloide, Bd. VIII, 589).

Die nicht mydriatisch wirkenden Alkaloide.

Solanin (Formel unsicher) und *Nicotin*, $C_{10}H_{14}N_2$. Beiden kommt kaum eine medizinische Bedeutung, dem Solanin auch keine wirtschaftliche Bedeutung zu. Die wirtschaftliche Bedeutung des Nicotins liegt darin, daß es als Mittel gegen Pflanzenschädlinge benutzt wird. Der Darstellungsweise dieses Alkaloids (Bd. I, 252) sind die beiden *D. R. P.* 254 667 (ELSÄSSISCHE TABAKMANUFAKTUR) und 262 453 (WALTER, Halle) noch nachzutragen (s. auch Tabak).

Jos. Klein.

Solargyl (LÜDY & Co., Burgsdorf), kolloidales Silberpräparat mit 39 % Ag.

Zernik.

Solaröl s. Braunkohlenschwelerei, Bd. III, 23.

Solarson (*Bayer*), Ammoniumsalz der Heptylchlorarsinsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CCl : CH \cdot AsO(OH)O \cdot NH_4$, dargestellt nach *D. R. P.* 296 915. In 1 % iger wässriger Lösung zur subcutanen Arsenbehandlung empfohlen (1916).

Zernik.

Solidblau B für Baumwolle (*Griesheim*) ist gleich Diazinblau (Bd. IV, 4). No. 000, E1No. 000, S, Sooo, Rooo, O (*Griesheim*), B wasserlöslich, RR (*Geigy*) ist gleich Baumwollblau VB, NVB (Bd. II, 186), RR, B spritlöslich (*Geigy*, *Griesheim*) Solidblaubase (*Griesheim*) entspricht Azinblau (Bd. II, 68).

Ristenpart.

Soliddruckbraun T (*Bayer*) ist ein Chrombeizenfarbstoff für Kattundruck Das dem Manganbister ähnliche Braun ist seifen-, chlor- und lichtecht.

Ristenpart.

Soliddruckgrün (*Bayer*) entspricht Dampfgrün (Bd. III, 652).

Ristenpart.

Solidgelb B, BO, G (*Leonhardt*) ist gleich Echtgelb extra (Bd. IV, 291). R (*Ciba*) ist gut chlorecht.

Ristenpart.

Solidgrün JJO (*Ciba*) ist gleich Äthylgrün (Bd. II, 11); kryst. O, kryst. OO, kryst. A No. I, extra J, 4 B (*Cassella*), O, J (*Ciba*), P, kryst. (*Leonhardt*) ist gleich Benzalgrün (Bd. II, 311); O in Teig (*M. L. B.*) ist gleich Chlorin (Bd. III, 479)

Ristenpart.

Ristenpart.

Solidviolett (*Durand*) ist gleich Galloeyanin (Bd. V, 616).

Solventnaphtha s. Steinkohlenteerdestillation, Bd. X, 685.

Somatose (*Bayer*) s. Eiweißkörper, Bd. IV, 518.

Seit 1893 eingeführt, zuerst nur in Pulverform, später auch als flüssige Somatose. Im Handel befinden sich ferner Eisensomatose, als Pulver und flüssig, und flüssige Guajacolsomatose (*Guajacose*).

Zernik.

Somnacetin (Dr. R. und Dr. O. WEIL, Frankfurt a. M.), früher Veronacetin genannt, Tabletten aus 52% diäthylbarbitursaurem Natrium, 44% Phenacetin und 4% Kodeinphosphat. 1912 auf Anregung v. NOORDENS als Schlafmittel eingeführt. Einzelgabe 0,5—1 g.

Zernik.

Sonnenbronze ist eine für Juwelierarbeiten zur Verwendung kommende Legierung aus 50—60% Kobalt, 40—30% Kupfer und 10% Aluminium.

E. H. Schulz.

Sonnengelb (*Geigy*), G, GG (*Sandoz*) ist gleich Azidinechtgelb G (Bd. II, 63).

Ristenpart.

Sophol (*Bayer*), formonucleinsaures Silber, gelbliches, in Wasser sehr leicht mit schwach alkalischer Reaktion lösliches Pulver mit 20% Silber. In 2—5% iger Lösung als reizloses Silberpräparat 1906 für die Augenheilkunde empfohlen.

Darstellung nach *D. R. P.* 188435: Die durch Einwirkung von Silbernitrat auf das Reaktionsprodukt von Nucleinsäure und Formaldehyd gewonnene unlösliche Silberverbindung wird durch Behandeln mit konz. Lösungen wasserlöslicher Neutralsalze, wie Natriumacetat, in Lösung gebracht und diese Lösung durch Alkohol gefällt bzw. im Vakuum zur Trockne gebracht.

Zernik.

Sorbinrot G, BB (*BASF*) ist gleich Azogrenadin S (Bd. II, 114). 2 BN, 1910, ist gelbstichiger und mit Rongalit ätzbar.

Ristenpart.

Sorelsche Legierung ist eine Legierung aus mindestens 90% Zink mit Zusätzen von Kupfer und Eisen, die als Gußmaterial Verwendung findet (s. Zinklegierungen).

E. H. Schulz.

Sozjodolpräparate (TROMMSDORF, Aachen) leiten sich ab von der **Sozjodolsäure**, Dijod-p-phenolsulfosäure s. Bd. IX, 58.

Arzneilich verwendet werden:

Sozjodol, **schwerlöslich**, das Kaliumsalz der Säure, farblose Prismen, löslich in 84 Tl. Wasser. In 10—50% iger Verdünnung als Streupulver.

Sozjodol, **leichtlöslich**, Natriumsalz der Säure, farblose Krystalle, löslich in etwa 14 Tl. Wasser. In 2—3% iger Lösung zur Wundbehandlung.

Sozjodolzink, farblose Nadeln, löslich in 20 Tl. Wasser. In 2—3% iger Lösung bei Gonorrhöe; verdünnt als Streupulver bei Nasenkatarrhen.

Sozjodolquecksilber, orangegelbes Pulver, schwer löslich in Wasser, leicht in Kochsalzlösung. In 2,5% iger Lösung gegen Parasiten; subcutan, in Jodkaliumlösung gelöst, bei Lues.

Die Sozjodolpräparate sind seit 1890 eingeführt.

Zernik.

Spartein, $C_{15}H_{26}N_2$, ist das Alkaloid des Besenginsters *Spartium Scopalium* (etwa 2%). Das in den Samen der gelben Lupine *Lupinus luteus* vorkommende, früher Lupinidin genannte Alkaloid ist identisch mit Spartein.

Zur Darstellung dient hauptsächlich der Besenginster. Man verfährt hierbei in ähnlicher Weise wie bei der Darstellung des Nicotins oder Pilocarpins, indem man mit schwefelsäurehaltigem Wasser einen Auszug bereitet, diesen eindickt, alkalisch macht und das Alkaloid mit einem passenden Lösungsmittel (z. B. Äther) aufnimmt. Es ist ein farbloses, bei 311° (723 mm) siedendes Öl, das in Wasser wenig,

in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht löslich ist. Die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen ist nicht so groß, daß sich diese Eigenschaft zur Darstellung verwenden läßt. Das Spartein wird als Herzstimulans und Diureticum, hauptsächlich in Form des Sulfats benutzt. Dieses Salz ist in das Ergänzungsbuch zu *D. A. 5* und in eine Anzahl Arzneibücher, z. B. *Ph. Helvet.*, aufgenommen. Charakteristische Reaktionen fehlen. Über die Konstitution des Sparteins s. Bd. I, 232.

Sparteinsulfat, $C_{13}H_{26}N_2 \cdot H_2SO_4$, bildet nach dem Ergänzungsbuch farblose Krystalle oder ein weißes krystallinisches Pulver, das in 2 Tl. Wasser und in 5 Tl. Weingeist zu bitteren, Lackmuspapier schwach rötenden Lösungen löslich ist. Das bei 100° getrocknete Salz erweicht bei 125° und ist bei etwa 140° geschmolzen. Gerbsäurelösung erzeugt in der wässrigen Lösung einen weißen, Jodlösung einen rotbraunen Niederschlag; nach Zusatz von Kaliumferrocyanidlösung werden allmählich kleine, gelbe, blättrige Krystalle abgeschieden. Durch Natronlauge entsteht in der wässrigen Lösung 1+9 eine Abscheidung der freien Base in Gestalt von öligen Tropfen. Das Sparteinsulfat muß sich in Schwefelsäure und Salpetersäure ohne Färbung lösen. Die Handelsware darf beim Verbrennen höchstens 0,1% Rückstand hinterlassen. Größte Einzelgabe 0,2 g, größte Tagesgabe 0,6 g.
Jos. Klein.

Speckstein s. Magnesiumverbindungen, Bd. VII, 686, und Siliciumverbindungen, Bd. X, 524.

Speisefette und Speiseöle. Unter Speisefetten versteht man alle zum menschlichen Genuß geeigneten, bei 15° salbenartigen oder festen, unter Speiseölen alle zum menschlichen Genuß geeigneten, bei 15° flüssigen Fette.

Es ist aus dem die Fette und Öle und ihre Gewinnung beschreibenden Kapitel (s. Bd. V, 348) bekannt, daß viele von ihnen in Pflanzen- und Tierteilen in genießbarer Form vorkommen. Sie können, soweit diese Teile selbst Nahrungsmittel sind, ohne von ihnen getrennt worden zu sein, gegessen werden; z. B. das Olivenöl im Fruchtfleisch der Oliven, das Schweinefett in den Muskeln des Schweins, das Butterfett in der Milch. Unter Speisefetten und Speiseölen sind demnach erst jene genießbaren Fette und Öle zu verstehen, die in „freiem Zustande“ vorliegen.

Speiseöle sind meist Pflanzenöle. Tierischen Ursprungs ist der Tran, der jedoch als Nahrungsmittel nur in den Polarländern, und das Schmalzöl, das selten für sich allein, meist bei der Margarine- und Kunstschmalzerzeugung verwendet wird. Die Speiseöle sind entweder (von Klärung und Filtration abgesehen) unverändert oder gereinigt. Beide Arten können auch von etwaigen festen Anteilen befreit sein. Man kann nach der Verwendung die Speiseöle bezeichnen als: Salatöle (Tafelöle), Koch- und Bratöle, Backöle und Öle für die Konservenindustrie. Von den Salatölen verlangt man ein klares Aussehen (Spiegel); dasselbe gilt, wenn auch in geringerem Maße, von den Konservenölen, während bei den übrigen ein Gehalt an festen Anteilen nicht stört. Zur Erzielung einer gefälligen Farbe, eines bestimmten für eine Ölsorte, z. B. das Olivenöl, charakteristischen Aromas, einer Verbesserung der Qualität oder einer mittleren Preislage werden verschiedene Speiseöle miteinander gemischt. Dieses Verschneiden ist zulässig, wenn durch eine angemessene Benennung des Öles nicht über seine wahre Beschaffenheit getäuscht wird.

Speisefette sind tierischen oder pflanzlichen Ursprungs. Auch sie sind entweder unverändert oder gereinigt. Hierzu kommen die Fette, die aus Ölen durch chemische Veränderungen entstanden sind (gehärtete Fette), und die Fettemulsionen in fester Form (Butter, Margarine).

Geschichtliches. Die Geschichte dieser Nahrungsmittel beginnt in der Zeit, wo man zuerst aus öl- und fetthaltigen Naturprodukten die Öle und Fette isoliert hat, um sie für sich zu genießen oder anderen Nahrungsmitteln einen willkürlichen Fettgehalt zu geben. Die ältesten Speiseöle in diesem Sinne mögen wohl das Olivenöl und das Palmöl gewesen sein, beides Fruchtfleischöle, die beim Lagern der Früchte von selbst aus diesen austreten. Wann sie zuerst als Speiseöle benutzt wurden, läßt sich nicht feststellen, wenn auch das Olivenöl schon zu MOSES' Zeiten und auch

früher den Ägyptern bekannt war und von diesen zum Brennen der Lampen und zu religiösen Zwecken verwendet wurde. Erst in einen Zeitabschnitt höherer kultureller und technischer Entwicklung dürfte die Gewinnung von Ölen aus Ölsamen fallen, womit nicht ausgeschlossen sein soll, daß die Völker Ostasiens mit ihrer um Jahrtausende älteren Kultur viel früher Sesam- und Sojabohnenöl zur Herstellung ihrer Speisen verwendeten. Auch die Verwendung von Tran als Speiseöl durch die Bewohner der Polargegenden dürfte sehr weit zurückdatieren.

Von tierischen Fetten wurde wohl zuerst das bei der Zubereitung von Rind-, Schweine- und Schafffleisch ausschmelzende Fett gesammelt und als Speisefett benutzt. Etwas später dürfte das MilCHFETT (Butter) bekannt geworden sein. HIPPOKRATES (377 v. Chr.) beschreibt die Buttergewinnung, und DIOSKORIDES (50 n. Chr.) erzählt, daß die beste Butter aus der fettesten Milch erhalten werde. Aber noch zur Zeit KARLS DES GROSSEN scheint die Butter eine besondere Kostbarkeit gewesen zu sein. Im 16. Jahrhundert trifft man sie als Handelsartikel; doch erst die letzten Jahrzehnte schufen eine Industrie der Speisefette, u. zw. durch 2 technische Errungenschaften verschiedener Art.

Die Ausbildung der Verfahren zur Entfernung von Begleitstoffen, die manche Öle ungenießbar machen, erschloß unter manchen anderen insbesondere das Baumwollsaamenöl und das Cocosfett dem allgemeinen Gebrauch als Nahrungsmittel. In den Sechzigerjahren des vergangenen Jahrhunderts gelang es MÈGE MOURIÉS, unter hauptsächlichlicher Verwendung des niedrigschmelzenden Teiles des Rinderfetts (Oleomargarin) ein Produkt herzustellen, das der Kuhbutter in Zusammensetzung und Eigenschaften ähnlich war. Die Erzeugung der Kunstbutter oder Margarine hat seither keine wesentliche Änderung erfahren, es sei denn, daß man die Verwendung ausschließlich pflanzlicher Öle und Fette zur Herstellung von „Pflanzenmargarine“ (erstes Jahrzehnt dieses Jahrhunderts) als solche bezeichnet. Die Verwendung gehärteter Fette (s. Bd. V, 341) in der Margarineindustrie hat in jüngster Zeit das Gebiet der Rohstoffe erweitert.

Die Bedeutung des Fettes für die Ernährung. Um das Körpergewicht aufrecht zu erhalten, muß eine gewisse Menge von Eiweißkörpern, Kohlenhydraten und Fett dem Körper als Nahrung zugeführt werden. Diese 3 Nahrungsgruppen können sich gegenseitig zwar teilweise, aber auf die Dauer nicht ganz vertreten. Die Fähigkeit der Fette, Eiweiß- bzw. Stickstoffnahrung zu ersetzen, ist größer als die der Kohlenhydrate. Die Fette haben einen durchschnittlichen Verbrennungswert von 9500 W. E.

Sättigungswert. Nach KESTNER (*D. mediz. W.* 1919, 45, 285) soll eine Nahrung außer nach ihrer stofflichen Zusammensetzung bzw. ihrem Brennwert auch nach ihrem „Sättigungswert“ beurteilt werden. Darunter ist die Zeit zu verstehen, während der sie die Verdauungsorgane in Anspruch nimmt. Hunger und Sättigung stehen in engem Zusammenhange mit der Tätigkeit und Leere des Magens, und die einzelnen Nahrungsmittel und Gemische von Nahrungsmitteln verlassen den Magen verschieden schnell. Die Bedeutung der Fette als Nahrungsmittel liegt zum Teil in dem hohen Sättigungswert, den fettreiche Nahrung gegenüber fettarmer aufweist.

Im Magen findet wohl schon eine Spaltung aber noch keine Resorption des Fettes statt. Die Spaltung des Fettes im Magen beruht nach v. PESTHY (Archiv für Verdauungskrankheiten 12 [4], 292) auf der Sekretion eines echten Fermentes, unabhängig von der Sekretion des Pepsins und der Salzsäure. Die Resorption des Fettes findet im Dünndarm statt. Es spielen hierbei die Gallenflüssigkeit, der Pankreassaft, der Darmsaft und der Magensaft eine Rolle. Welches dieser Sekrete die Hauptrolle bei der Fettaufnahme spielt und in welcher Form die Fette aufgenommen werden, ist auch heute noch nicht völlig klargelegt. Jedenfalls muß das Fett zum Zweck des Durchgangs durch die Darmwand in eine Form gebracht werden, in der es sich mit wässerigen Flüssigkeiten mischt und feuchte Flächen benetzt, oder es muß in Körper zerlegt bzw. umgewandelt werden, die diese Fähigkeiten haben. Es erfolgt eine fermentative Spaltung des Fettes in alkalischem Medium. Die dadurch entstehende Seife ermöglicht die Emulgierung des ungespaltenen Hauptteils des Fettes. Der Spaltungsgrad ist nicht festgestellt; jedenfalls genügt es, daß ein Teil des Fettes gespalten wird; der Rest kann in emulgierter Form durch die Darmwand transportiert werden.

Neuere Untersuchungen geben weitere Einblicke in die Art des Transports ungespaltenen Fettes. Es hat sich ergeben, daß die Desoxycholsäure des Gallensekrets wasserlösliche Additionsprodukte mit Fettsäuren und Neutralfett (Choleinsäuren) bildet, so daß auf diese Weise ein Transport

der wasserunlöslichen Komponenten durch die Darmwand erfolgen könnte (WIELAND und SORGE, *Z. physiol. Ch.* **97**, 1 [1916]). Wie diese Vorgänge mit den vorerwähnten zum Transportabelmachen des Fettes zusammenwirken, ist noch nicht bekannt. Eine andere Funktion der Galle ist die Benetzung des Zottengewebes, wodurch der Durchgang der emulgierten Fette ermöglicht wird (VOIT, *Tierchemie*, **12**, 2).

Unbedingt notwendig für die Fettverdauung ist auch der Pankreassaft. Beim Fehlen der Bauchspeicheldrüse verlassen die Fette zum großen Teil den Verdauungskanal, ohne am Aufbau des Körpers teilgenommen zu haben.

Assimilation. Das Schicksal des Fettes nach dem Durchgang durch die Darmwand und die Art seiner Mitwirkung am Stoffwechsel ist nicht völlig aufgeklärt. Es muß jedoch erwähnt werden, daß sich die freien Fettsäuren und die fettsauren Salze durch Vereinigung mit Glycerin zum Teil wieder in Neutralfett verwandeln, ohne daß das Fettsäuremolekül selbst eine Veränderung erleidet. Auch Nebenbestandteile des Nahrungsfettes, z. B. das die BAUDOUINSche Reaktion des Sesamöls bedingende Sesamol, finden sich im Körperfett wieder. Es hat daher das Nahrungsfett durch Umstände mannigfacher Art an dem Aufbau der Körperfette direkten Anteil. Die Zusammensetzung des Körperfettes wird der des Nahrungsfettes ähnlich. Andererseits ist nach BLOOR (*Journ. of Biol. Chem.* **16**, 517 [1919]) der Darm imstande, die Zusammensetzung des aufgenommenen Fettes in dem Sinne zu ändern, daß sie der des Körperfettes ähnlich wird. Diese beiden Arten von Anpassung sind für das Depotfett, aber auch für das MilCHFett festgestellt worden.

Fast alle gebräuchlichen Speisefette werden ziemlich gleich weitgehend verdaut, vom gesunden Organismus selten weniger als 95,8 %. Es ist also z. B. zwischen Oleomargarin, Cocosfett und Kuhbutter hinsichtlich der Vollständigkeit der Verdauung kaum ein Unterschied, wenn auch diese 3 Fette in ihrem Gehalt an Glyceriden flüchtiger löslicher Fettsäuren sehr voneinander abweichen. Wohl aber besteht ein Unterschied in der Geschwindigkeit der Assimilation. Fettsäuren mit niedrigem Molekulargewicht bzw. deren Glyceride werden rascher assimiliert als die mit hohem, weil sie reaktionsfähiger sind, und aus dem gleichen Grunde ungesättigte Fettsäuren bzw. deren Glyceride rascher als gesättigte, Ölsäure demnach rascher als Stearinsäure, Erucasäure etwa gleich schnell (SIECKERMANN, *Z. Unters. N. G.* **27**, 83 [1914]; RUDOLF, *Z. physiol. Ch.* **101**, 99 [1918]). Daraus ergibt sich, daß niedriger schmelzende Fette gleichfalls schneller assimiliert werden als hochschmelzende. Es ist aber für den Einfluß des Schmelzpunktes auf die Geschwindigkeit der Assimilation außer der leichteren Reaktionsfähigkeit noch das Verhältnis des Schmelzpunktes zur Körpertemperatur maßgebend. Fette, die bei der Körpertemperatur flüssig sind, also unter 37° schmelzen, werden rascher verdaut, als die bei dieser Temperatur festen Fette (z. B. Preßtalg). Diese Eigenart der hochschmelzenden Fette macht sich auch noch dann geltend, wenn man ihren Schmelzpunkt durch Zusatz von Öl herabdrückt, indem im Körper eine Trennung der verschiedenen schmelzenden Bestandteile stattzufinden scheint. Diese Trennung ist nicht möglich, wenn die hoch- und die niedrighschmelzenden Fettsäuren in Form gemischter Glyceride vorhanden sind und nicht als Mischungen einfacher Glyceride. Hierzu kommt noch, daß bei gleicher Zusammensetzung bezüglich der Fettsäuren der Schmelzpunkt der gemischten Glyceride der niedrigere ist.

Die meisten als Speisefette verwendeten natürlichen festen Fette (Rindertalg, Schweineschmalz, Gänsefett, Kakaobutter, Kuhbutter) bestehen aus gemischten Glyceriden (Bd. V, 349). Gehärtete Öle sind verhältnismäßig arm an gemischten Glyceriden.

Nebenbestandteile der Fette. Neben den Bestandteilen der Fette, von denen bisher die Rede war, treten die Sterine und auch Phosphatide quantitativ

ganz zurück. Ihre Zufuhr ist aber für den Organismus trotzdem von außerordentlicher Bedeutung, weil sie ja nicht nur Bestandteile des Körperfettes, d. h. der Fettgewebe, sondern auch anderer Gewebe sind.

Eine Reihe von Fetten und Ölen enthält mit den eben erwähnten nicht identische Stoffe, Vitamine, auch Ergänzungsstoffe, Nahrungsbeistoffe, akzessorische Nährstoffe oder Nebenfaktoren für Wachstum und Gleichgewicht genannt. Die Zufuhr von Vitaminen in den Organismus ist zur Erhaltung der Gesundheit und, wie an Tierversuchen nachgewiesen wurde, zur Förderung des Wachstums notwendig. Mangel führt zu Erkrankungen bzw. zu einer Herabsetzung der Widerstandsfähigkeit gegen Infektionen (s. auch Vitamine).

Künstliche Speisefette. Die Speisefette und Speiseöle entstammen ausschließlich dem Tier- und Pflanzenreich. Es ist möglich, aus Fettsäuren und Glycerin genießbare Glyceride herzustellen. Wenn diese beiden Körper selbst aus natürlichen Fetten gewonnen werden oder Abfallprodukte bei der Verarbeitung dieser Fette sind, kann man nicht von der Herstellung künstlicher, sondern nur von einer Regenerierung natürlicher Fette sprechen. Der Aufbau der Fettsäuren und des Glycerins aus den Elementen, der wiederholt auf verschiedenen Wegen durchgeführt wurde, kommt gleichfalls nicht in Frage. Dagegen hat zur Zeit der Fettknappheit die Gewinnung von Fettsäuren durch Oxydation von Mineralölprodukten und die von Glycerin bei der Vergärung von Zucker die Hoffnung erstehen lassen, daß durch Veresterung der so gewonnenen Fettelemente Speisefett aus bisher noch nicht hierzu herangezogenen Rohstoffen gewonnen werden könnte. Daß diese Hoffnung noch nicht erfüllt wurde, liegt an der bisherigen Unvollkommenheit der Mineralöloxydation und daran, daß ein Nahrungsmittel zerstört wird, um ein anderes zu gewinnen, wenn auch bei der auf Glycerin abzielenden Zuckergärung als Nebenprodukt Alkohol gewonnen wird.

Äthyl-, Glykol- und Mannitester als Speisefette. Um den großen Bedarf an Glycerin zu decken, wurden während des Weltkrieges große Fettmengen ihrem Zweck, als Nahrungsmittel zu dienen, entzogen. Um diesen Abgang wenigstens teilweise gutzumachen, versuchte man, die verbleibenden Fettsäuren an Stelle des Glycerins mit anderen Alkoholen zu verestern. Die Äthylester, die Glykolester und die Mannitester der Fettsäuren werden fast ebenso gut ausgenutzt, wie die Glycerinester und können das natürliche Fett bis zu einem gewissen Grad ersetzen (MÜLLER und MURSCHHAUSER, *Bio. Z.* **78**, 63 [1916]; H. H. FRANCK, *Münch. med. W.* **64**, 9 [1917]; O. FRANK, *Z. Biol.* Neue Folge 18; HALLIBURTON, DRUMMOND und CANNAU, *Biochemical Journ.* **13**, 301 [1919]).

Freie Fettsäuren als Nahrungsmittel. Es ist von vornherein anzunehmen, daß auch freie Fettsäuren, in geringer Menge genossen, nicht schädlich sind, da ja die natürlichen Fette alle etwas, wenn auch nicht viel, freie Fettsäuren enthalten, ein Sauerwerden nicht gut konservierter Fette erst nach einiger Zeit Un genießbarkeit mit sich bringt und im Verdauungstrakt ohnehin eine teilweise Spaltung des neutralen Fettes vor sich geht. In England wurden Ernährungsversuche mit freien Fettsäuren gemacht. Fettsäuren aus gehärtetem Waltran (also hochmolekulare Fettsäuren) mit 10% Neutralfettgehalt wurden zu je 36 g in 6 Tagen vollständig und ohne Störung der Gesundheit verdaut (Kommission der Royal Society, *Journ. of Physiol.* **52**, 328 [1919]). E. FISCHER hat festgestellt, daß die an und für sich wohl unverdauliche Stearinsäure, in Öl oder Fett gelöst, verdaut werde. Die Verwendung größerer Mengen freier Fettsäuren zum Zweck der menschlichen Ernährung ist, wie mehrfach von Seite der Physiologen festgestellt wurde, nicht unbedenklich.

Fettsäureanhydride als Nahrungsmittel. Den Fettsäuren kann, wie durch Veresterung, auch durch Anhydrisierung der aggressive Charakter genommen werden. Auf Antrag HOLDES wurden im Jahre 1916 Anhydride höherer Fettsäuren auf Verdaulichkeit geprüft und hierbei als vorzüglich resorbierbar befunden (Glycerinfreier Fettersatz von HOLDE, *Ch. Ztg.* 1920, 44, 477).

Mineralöle als Speiseöle. Mineralöle werden nicht verdaut, haben trotz ihres hohen Verbrennungswertes (10000—11000 Cal.) keinen Nährwert und gelten vielfach als gesundheitsschädlich. Die letztgenannte Eigenschaft scheint jedoch nur für nicht gut raffinierte Mineralöle zuzutreffen, da in Amerika und England weiße Vaselineöle als Ersatz des Ricinusöls gegen Verstopfung in Gebrauch stehen (DEBATIN, *Seifens.* 44, 1014 [1917]) und eine Verwendung hochsiedender, sorgfältig gereinigter, geschmack- und geruchloser Mineralöle als Salatöle ohne Störungen der Gesundheit vor sich gehen kann, wie GRAEFE (*Petr.* 12, 69 [1916]) und ALBRECHT (*Ch. Ztg.* 42, 291, 405 [1918]) mitteilten. Die Reinigung erfolgt durch 66er Schwefelsäure und durch rauchende Schwefelsäure. Als Salatöl werden nur geringe Mengen Mineralöl bei einer Mahlzeit dem Organismus zugeführt; es hat ja nur den Zweck zu erfüllen, den Salat geschmeidig zu machen, den Nährwert vermehrt es nicht. Von ähnlichen Gesichtspunkten aus ist auch das Glasieren der Kaffeebohnen mit Vaselineöl zu betrachten. Auch als Sardinenöle sollen Mineralöle verwendet worden sein.

Allgemeine Eigenschaften. Farbe. Die Farbe der Speiseöle schwankt vom zartesten Hellgelb bis zum intensivsten Gelbbraun, Dunkelrot und Grünlichbraun. Meist gelten die Öle für umso feiner, je heller sie sind; doch wird manchmal eine bestimmte Farbe für charakteristisch gehalten, z. B. ein Grünstich bei Olivenöl. Speisefette sind meist von heller, weißer oder gelber Farbe. Sie werden oft auch gelb gefärbt.

Geruch und Geschmack sind für viele Speiseöle und Fette charakteristisch. Sie können von den niedrigmolekularen Glyceriden und Fettsäuren des Fettes selbst herrühren (Hammeltalg), oder es sind riechende und Geschmack besitzende Stoffe des ölführenden Pflanzenteils im Öl gelöst (die meisten nicht eingehend raffinierten Pflanzenspeiseöle). Durch das Futter kommen Aromastoffe aus den Pflanzen auch in das Butterfett. Über die absichtliche Aromaerzeugung, insbesondere die Aromabildung durch Kleinlebewesen, ist bei Butter (S. 560) und Margarine (S. 563) Näheres gesagt. Fette und Öle nehmen aber auch unerwünschte fremde Gerüche und Geschmacksstoffe leicht auf, z. B. Erdgeschmack aus erdigen Verunreinigungen der Saat, Metallgeschmack aus Aufbewahrungsgefäßen. Daher ist dem Rohmaterial, der Herstellung und der Behandlung des fertigen Öles auch in dieser Hinsicht Sorgfalt zuzuwenden. Beim Verderben der Fette können die neu hinzutretenden Geruchs- und Geschmacksstoffe so überwiegen, daß sie den Eigengeruch und den Eigengeschmack der Fette und Öle vollkommen verdecken.

Verdorbenheit von Speisefetten und Speiseölen, insbesondere Ranzidität. Nach den Entwürfen zu Festsetzungen über Lebensmittel, herausgegeben vom kaiserlichen Gesundheitsamt, Berlin 1912, sind als verdorben anzusehen: Speisefette und Speiseöle, die durch Kleinlebewesen oder auf andere Weise so iefgreifend verändert oder sonst so stark verunreinigt sind, daß sie für den bestimmungsgemäßen Gebrauch nicht geeignet sind, insbesondere, wenn sie so ranzig, sauer, ranzig, faulig, sauerfaulig, dumpfig (mulstrig, gabelnd), schimmelig, kratzend, bitter oder sonst ekelregend riechen oder schmecken, daß sie überhaupt ungenießbar oder für den der Bezeichnung entsprechenden Gebrauch nicht geeignet sind. Es kann also eine als Tafelbutter bezeichnete Butter als solche verdorben sein, weil sie einen beginnenden ranzigen Geschmack zeigt, während sie als Kochbutter noch

genießbar wäre. Bei Butter, Butterschmalz und Margarine, die verdorben sind, kommen als Geruchs- und Geschmacksbezeichnung noch talgig und ölig hinzu.

Der Ausdruck ranzig wird nur für verdorbene Fette, Öle und fetthaltige Materialien gebraucht, die anderen Geruchs- und Geschmacksarten wie faulig, schimmelig u. s. w., durch die Lebenstätigkeit mancher Mikroben entstanden, sind nicht an die Gegenwart von Fett oder Öl gebunden, sind also für diese Produkte nicht charakteristisch.

Starke Verunreinigungen können nicht nur nachträglich entstanden, sondern auch die Folge mangelhafter Herstellung sein, indem die in den Rohstoffen enthaltenen Verunreinigungen, z. B. die freien Fettsäuren des Baumwollsaamenöls oder des Cocosfettes, nicht genügend entfernt worden sind.

Unter tiefgreifenden Veränderungen sind chemische Vorgänge zu verstehen, die meist erst während des Lagerns eintreten. Diese Vorgänge legen Substanzen frei oder bilden sie, die sich durch ihre Einwirkung auf die Geruchs- und Geschmacksnerven bemerkbar machen.

Wie weit diese Veränderungen fortschreiten dürfen, ohne daß der Eindruck des Verdorbenseins hervorgerufen wird, hängt sehr von dem subjektiven Empfinden ab, aber nicht nur in quantitativer Richtung, sondern auch in qualitativer. Der durch niedere Säuren hervorgerufene Geschmack des Schaftalges ist für die meisten Menschen widerlich; im Orient ist er beliebt. Auch eine gewisse Ranzigkeit ist dort nicht unerwünscht, während vollkommen neutrale geschmack- und geruchlose Fette und Öle als fade schmeckend oft abgelehnt werden.

Nach den bisherigen Kenntnissen können folgende Faktoren an dem Verderben der Fette beteiligt sein.

1. Wasser als Feuchtigkeit oder als Bestandteil in gewollten oder ungewollten größeren Mengen. Bei Abwesenheit von Wasser kann ein Verderben des Fettes durch Spaltung der Glyceride nicht vorkommen. Das Wasser tritt in das Glycerid ein, die Fettsäuren werden frei; die niederen Säuren tragen insbesondere zum ranzigen Geruch bei, die höheren rufen einen talgigen Geschmack hervor.

2. Sauerstoff als Bestandteil der Luft. Dieser greift zunächst die ungesättigten Fettsäuren bzw. deren Glyceride an; es entstehen Oxysäuren und deren Glyceride. Der Einfluß des Sauerstoffs geht aber teilweise bis zur Zerreißung der Kohlenstoffketten, wodurch niedrigermolekulare sauerstoffhaltige Verbindungen wie Alkohole, Aldehyde, Ketone und wiederum Säuren entstehen.

3. Licht. Intramolekulare Lichtreaktionen sind beim Ranziditätsprozeß zwar noch nicht direkt erfaßt worden; das Auftreten von Ranzigkeit bei andauernder Belichtung unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft macht sie jedoch wahrscheinlich (WAGNER, WALKER und OESTERMANN, *Z. Unters. N. G.* 25, 704 [1913]).

4. Enzyme, z. B. Lipasen, die fettspaltend, Esterasen, die esterbildend, Carboxylasen, die kohlenensäureabspaltend wirken.

Manche Pflanzen sind in ihrem fettführenden Teil besonders reich an fettspaltenden Enzymen, so daß die Fette oder Öle schon in dem Pflanzenteil und unmittelbar nach der Isolierung sauer bzw. ranzig sind, je nach dem Reifezustande der Pflanze, je nach der seit der Ernte verflossenen Zeit, je nach der Behandlung in der Zeit zwischen Ernte und Ölgewinnung. Diese Enzymwirkung, die bei fast allen Pflanzenölen und -fetten in geringem Maße auftritt, ist für die Gramineenöle (Gräseröle, z. B. Maisöl, Reisöl) und die Fruchtfleischöle der Palmen besonders charakteristisch. Die Wirkung der Enzyme wird durch Wärme gesteigert, kann jedoch durch starkes Erhitzen gestört werden.

5. Kleinlebewesen (Bakterien und Pilze). Ihre Lebenstätigkeit (der Stoffwechsel) ist mehrfacher, zum Teil noch unbekannter Art. Viele rufen Spaltung und damit Ranzidität hervor. Besonders ist hier *Bacillus fluorescens liquefaciens* und non *liquefaciens*, *Oidium lactis*, *Penicillium*, *Aspergillus* und *Mucor* zu nennen. Anscheinend wird in diesen Fällen ein Ferment (Enzym) gebildet, daß dann fettspaltend wirkt. *Saccharomyceten* erzeugen wenig, Milchsäurebakterien und *Tyrotrix*-arten gar kein fettspaltendes Ferment. Eine Reihe von Bakterien gibt etwas Erwünschtes, das Butteraroma. Für die Entwicklung der Kleinlebewesen und damit auch für ihre schädliche Wirkung ist ein geeigneter Nährboden notwendig. Die reinen, neutralen Glyceride ermöglichen nicht die Lebenstätigkeit der Bakterien und Pilze. Als Nährböden dienen z. B. die in Butter und Margarine von der Milch her enthaltenen Eiweißstoffe und Milchzucker, aber auch der der Margarine absichtlich gemachte Zusatz von Eigelb und Stäkezucker. Wasser allein ist kein Nährboden (BATTEN und BYWATERS, *Ch. Ztrlbl.* 1919, II, 944).

6. Eine erhöhte Temperatur unterstützt sämtliche chemischen Vorgänge, die durch die genannten Faktoren veranlaßt wurden. Für sich allein hat sie auf das Verderben der Fette in dem in Rede stehenden Sinne keinen Einfluß.

Von den verschiedenen Ursachen der Veränderung der Fette können manche einzeln zugegen sein. Meist sind es mehrere gleichzeitig, selten alle auf einmal. So kann z. B. Ranzidität auch im Dunkeln oder bei sterilen Fetten auftreten. Es kann ein Fett ranzig und muß dabei nicht sauer oder es kann sauer und muß dabei doch nicht ranzig sein; denn nicht jede Fettsäure wirkt in gleichem Maße unangenehm auf die Geschmacks- und Geruchsnerven. Etwas freie Säure ist ja in jedem Fett und Öl enthalten. Sind mehrere Faktoren gleichzeitig zugegen, so unterstützen sie sich gegenseitig. Es ruft z. B. das Licht nicht nur intramolekulare Lichtreaktionen hervor, sondern kann auch die anderen Reaktionen fördern. So z. B. erfolgt die Spaltung äußerst langsam, wenn der allerdings notwendige Faktor, die Feuchtigkeit, als alleiniger Anlaß zugegen ist, aber sie geht rasch vor sich, wenn das Fett gleichzeitig dem Licht ausgesetzt ist, obwohl das Licht für sich allein nicht spaltend wirken kann.

Meist ist es ein nach Zahl und Menge seiner Bestandteile variierendes Gemisch flüchtiger Stoffe, das durch seine Einwirkung auf die Geruchs- und Geschmacksnerven Veranlassung gibt, ein Fett als verdorben zu bezeichnen. Die Zusammensetzung dieses Gemisches hängt von der Zusammensetzung des Fettes ab und davon, welche der früher genannten Ursachen an seiner Entstehung mitgewirkt haben. Hierzu kommt noch, daß die Reaktionsprodukte, namentlich im Zeitpunkt der Entstehung, unter Bildung neuer Körper aufeinander einwirken. So z. B. vereinigen sich Alkohole mit Säuren zu Estern. Die chemische Natur aller dieser Substanzen zu ergründen, ist schwierig, da ihre absolute Menge in der Mischung gering ist.

Eine Art des Verderbens mag noch erwähnt werden, daß nämlich durch Zerstörung und Verflüchtigung eines Teiles der Duftstoffe ein für sich allein unangenehmer, z. B. talgiger, Geruch zurückbleibt.

Die Mitwirkung von Licht, Luft und von aeroben Kleinlebewesen bringt es mit sich, daß die Fette vorzugsweise von außen nach innen zu ranzig werden. Es ist dies aber keine Regel, da ja Fette auch im Innern Luft eingeschlossen haben können, sei es beim Erstarren oder beim Schaben, das den Zweck hat, ein geschmeidiges Fett zu erzeugen.

Gewinnung und Aufbewahrung. Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß man, um haltbare Fette zu erzielen bzw. um die fertigen Speisefette und Öle vor dem Verderben zu schützen, nach Möglichkeit die längere Einwirkung von Feuchtig-

keit, Luft, Licht, Wärme, Enzymen, Bakterien, Pilzen und Nährstoffen für die beiden letzteren fernhalten soll. Daher soll die Aufbewahrung an einem trockenen, kühlen dunklen Ort geschehen. Um der Luft eine kleine Oberfläche zu bieten, sollen die Speisefette und Öle die Verpackungsgefäße möglichst ganz ausfüllen. Aus dem gleichen Grunde und auch, um der Feuchtigkeit den Zutritt zu verwehren, werden feste Fette in Pergamentpapier eingeschlagen. Die Abwehr von Pilzen und Bakterien erreicht man durch Reinlichkeit bei der Gewinnung, Verarbeitung, Verpackung und Aufbewahrung, also durch Reinhaltung der Rohstoffe, der Apparate, Geräte, des Verpackungsmaterials, der Fabrikations- und Aufbewahrungsräume.

Öle, die, wie z. B. das Olivenöl, manche Mohn-, Erdnußöle u. s. w., ohne weitgehende Raffination Nahrungszwecken zugeführt werden, werden bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur ausgepreßt, sorgfältig filtriert und genügend lange gelagert, um die Gegenwart von Feuchtigkeit und Pflanzenteilen und mit letzteren von Enzymen möglichst auszuschalten. Diejenigen Öle und Fette, die ohnehin einer chemischen Reinigung unterzogen werden müssen, können auch bei hoher Temperatur und hohem Druck, ja auch durch Extraktion gewonnen werden. Sie erfahren durch die bei der Reinigung zur Anwendung kommende Temperatur eine Sterilisation. Besondere Maßnahmen erfordern diejenigen Fette, die als wesentlichen Bestandteil Wasser, Eiweißstoffe und Zucker enthalten, wie Naturbutter und Margarinebutter. Diese Bestandteile verringern an und für sich die Haltbarkeit und verhindern eine Sterilisation der fertigen Produkte durch Erhitzen. Daher ist auf die Herstellung besondere Sorgfalt mit Hinblick auf die Abwesenheit schädlicher Keime zu legen (s. Butter, Bd. VIII, 118; Margarine, Bd. X, 563). Überdies hilft man sich durch Zugabe von Salz, bei Margarine auch von anderen Konservierungsmitteln (über diese siehe Margarine, S. 567).

Eine Reihe von Speiseölen und Speisefetten kommt in dem Zustande zur Verwendung, in dem sie aus den Pflanzen- oder aus den Tierteilen gewonnen werden. Sie werden, von einer Klärung durch Absitzenlassen und durch Filtration abgesehen, keiner weiteren Reinigung unterzogen. Ihre Gewinnung bedarf daher besonderer Reinlichkeit; die technischen Maßnahmen müssen derart sein, daß sie das Öl und Fett selbst schonen und es in dem chemischen Zustande lassen, in dem es vor der Isolierung aus der öl- und fettführenden Zelle vorhanden ist. Die Gewinnung dieser Art von Speiseölen und Fetten (Bd. V, 354) geschieht bei den tierischen Fetten und einigen exotischen Pflanzenfetten durch Ausschmelzen, bei den Pflanzenölen, insbesondere soweit sie als Handelsprodukt in Betracht kommen, durch Pressen u. zw. unter schwachem Druck und bei niedriger Temperatur, oft überhaupt ohne Erwärmen. Die Erfüllung der Bedingung, daß der Druck nur schwach sei, ergibt sich bei manchem dieser Öle dadurch von selbst, daß ihre Gewinnung in Kleinbetrieben, ja oft sogar in Hausbetrieben erfolgt.

Es ist für diese Gruppe von Speiseölen und Speisefetten charakteristisch, daß sie fast ohne Ausnahme auch ungetrennt von den Pflanzen- und Tierteilen genießbar sind und genossen werden, daß diese Pflanzen- und Tierteile also selbst Nahrungsmittel sind, wie z. B. die Olive, die Walnuß, Haselnuß, Erdnuß, Cocosnuß u. s. w. Daß das fetthaltige Fleisch, z. B. das Schweinefleisch, Gänsefleisch, vorher einem Koch-, Brat- oder Backprozeß unterworfen wird, widerspricht dem nicht; denn das Fett unterliegt hierbei keiner chemischen Veränderung. Andererseits kann man sagen, daß jedes Öl und Fett, das als Bestandteil eines Samens, einer Frucht u. s. w. genießbar ist, auch ein brauchbares Speiseöl oder Speisefett abgeben würde. Trotzdem werden nicht alle genießbaren fetthaltigen Samen auf Speisefett verarbeitet,

weil sie selbst entweder in zu geringer Menge vorkommen oder nicht genügend Fett enthalten, um die Speisefettgewinnung rentabel zu machen.

Ist der Samen oder die Frucht nicht an und für sich genießbar, so können sie doch auf Speiseöle verarbeitet werden, wenn die Gewinnungsweise gestattet, die Substanzen von dem Öle fernzuhalten, welche den ölhaltigen Pflanzenteil ungenießbar machen. Es muß sich hierbei nicht um Gifte handeln. So z. B. ist der Leinsamen als solcher kaum ein menschliches Nahrungsmittel, gibt aber durch schwache, kalte Pressung ein in manchen Gegenden viel gebrauchtes Speiseöl. Fette aus ungenießbaren Terteilen kommen hier nicht in Frage, es sei denn, daß man das Speiseknochenfett hierher zählt.

In vielen Fällen sind die Öle und Fette nach ihrer Gewinnung nicht direkt speisefähig. Die Stoffe, die sie ungenießbar machen, müssen zunächst entfernt werden. Diese Stoffe können entweder Zersetzungsprodukte des Öles selbst sein oder ölfremde Bestandteile, die bei dem Gewinnungsvorgange unvermeidlich in das Öl gelangen. Substanzen ersterer Art (Fettsäuren, Aldehyde, Ketone u. s. w.) sind in dem rohen Öl dann vorhanden, wenn das Öl schon in dem Samen oder der Frucht ranzig geworden ist, z. B. das Palmöl durch Enzyme, das Cocosfett durch das mehr oder weniger gewaltsame Trocknen der Kopra und die lange zwischen der Ernte und der Verarbeitung liegende Zeit. Als Beispiel für nichttölige Verunreinigungen, die auch aus einem gesunden Samen in das Öl während der Gewinnung hineingeraten, seien die harzartigen Substanzen des rohen Baumwollsamenöls genannt.

Durch gelindes Pressen in der Kälte geben die Samen nur einen geringen Teil ihres Öles oder Fettes ab. Um eine möglichst hohe Ausbeute zu erzielen, ist die Anwendung hoher Drucke und erhöhter Temperatur oder eine Extraktion notwendig (Bd. V, 362, 375). Hierbei ist unvermeidlich, daß auch bei ursprünglich, d. h. im Samen, nahezu neutralem Öl eine Spaltung stattfindet und daß fremde Stoffe, wie Farbstoffe und Schleimstoffe, in das Öl übergehen. Auch so gewonnene Öle müssen einer chemischen Reinigung unterzogen werden.

Die Frage, welche Öle oder Fette durch chemische Behandlung in Speiseöle und -fette umgewandelt werden können, ist hiermit zum großen Teil beantwortet. Ausgeschlossen sind aus naheliegenden Gründen Öle und Fette aus ekelerregenden Rohstoffen, z. B. aus zum Teil in Verwesung übergegangenen Terteilen, Fette aus Teilen gefallener Tiere oder Fette aus bei der Fleischbeschau als untauglich beanstandeten Teilen geschlachteter Tiere, ferner Fette und Öle, die ungenießbare oder sogar giftige Bestandteile enthalten, welche durch die bekannten technischen Methoden nicht entfernt werden können.

Als Beispiel für diesen letztgenannten Fall seien die Öle aus dem Samen der Flacourtiaceen genannt. Das zu ihnen gehörige Marattifett von *Hydnocarpus venenata* hat im Jahre 1910 durch seine Verwendung zur Herstellung von Pflanzenmargarine, trotzdem es vorher auf die übliche Weise raffiniert worden war, Anlaß zu zahlreichen Erkrankungen gegeben. Sie enthalten als wesentlichen Bestandteil Säuren aus der Reihe der giftigen cyclischen Chaulmugrasäure, u. zw. als Glyceride. Eine Entfernung dieser Säuren ist undurchführbar. In neuester Zeit wurde wohl vorgeschlagen, sie durch Hydrierung in gesättigte aliphatische Säuren zu verwandeln (PRESCHER, *Ph. Zentralth.* 1919, Nr. 30). Über derartige Versuche und ihr Ergebnis ist bis jetzt nichts veröffentlicht worden.

Über die Gewinnung der Speiseöle und -fette ist dem in Bd. V, 354–386 Gesagten wenig hinzuzufügen. Es soll dies bei den einzelnen Ölen im folgenden geschehen.

Reinigung der Öle und Fette. Auch die Reinigung der rohen Öle und Fette zum Zweck der Herstellung von Speiseölen und Speisefetten ist in Bd. V, 386 f. zum großen Teil bereits beschrieben worden, soweit sie sich nämlich mit der Reinigung der Öle für technische Verwendungen deckt. Es sind dies die Maßnahmen

des Klärens oder Läuterns, des Filtrierens, des Neutralisierens und des Bleichens. Die Raffination mit Schwefelsäure kommt für Speiseöle nicht in Frage. Außerdem sind hier aber noch diejenigen Maßnahmen zu berücksichtigen, welche die Beeinflussung des Geruchs und Geschmacks der Produkte, ihrer Kältebeständigkeit, des Schmelzpunktes u. dgl. betreffen.

Durch das Klären und das Filtrieren werden in dem Öl nicht gelöste Verunreinigungen entfernt, durch das Neutralisieren und Bleichen öllösliche Verunreinigungen. Bei der Neutralisation werden zunächst die freien Fettsäuren, Harzsäuren und andere Verunreinigungen saurer Natur als Seifen in mehr oder weniger flockiger Form ausgeschieden. Hierbei reißen sie durch Adsorptionswirkung Farbstoffe, Eiweiß- und Schleimstoffe und andere Verunreinigungen mit sich. Durch den Vorgang des Neutralisierens wird also das Öl nicht nur entsäuert, es wird auch gebleicht, und außerdem wird einem nachherigen unliebsamen Ausflocken der Eiweiß- und Schleimstoffe vorgebeugt. Die beiden letzten Wirkungen sind nicht vollständig; sie werden durch Zusatz von adsorbierenden Substanzen, wie Entfärbungspulver und gewissen Silicaten (das eigentliche Bleichen), ergänzt.

Eine Reihe neuerer Verfahren macht die Fette und Öle nicht durch die Entfernung der freien Fettsäuren neutral, sondern durch ihre Veresterung. Erfolgt diese mit Glycerin, so liegen am Schluß der Operation wieder Glyceride vor das Öl ist in seinen ursprünglichen Zustand zurückversetzt worden. Die Veresterung unter Zusatz von aromatischen Sulfo Säuren als Katalysatoren wurde von den VEREINIGTEN CHEMISCHEN WERKEN, Charlottenburg, zum Patent angemeldet. Die Veresterung wurde auch mit Wasserstoffanlagerung kombiniert. BELLUCCI, CANEVARI und MANZETTI verestern im luftleeren Raum (*Ital. P.* 79/109 843/329, Nr. 15 [1910]).

Wie mit Glycerin kann diese Art von Neutralisation auch durch Veresterung mit anderen Alkoholen, wie Äthylalkohol und Glykol (H. SCHLINCK & Co., *D. R. P.* 315 222 [1916]), vorgenommen werden (S. 539).

Entfernung von Riech- und Geschmacksstoffen. Die Riech- und Geschmacksstoffe werden durch die bisher beschriebenen Verfahren nur zum Teil entfernt: durch die Entsäuerung, soweit sie selbst saurer Natur sind, und außerdem durch Adsorption bei der Entsäuerung und bei der Entfärbung.

Bei der Erzeugung von Speiseölen und Fetten schließt sich der Neutralisation und Bleichung zur vollständigen Entfernung der Geruch- und Geschmacksstoffe stets noch eine Desodorisierung an. Diese erfolgt, indem durch das auf höhere Temperatur (180—200°) erhitzte Öl überhitzter Wasserdampf geleitet wird. Er reißt die flüchtigen Stoffe mit sich. Dieser Vorgang wurde ursprünglich für die Reinigung des Cocosfettes ausgearbeitet, wird aber jetzt auch für andere Speiseöle, z. B. Cottonöl, Sesamöl, Rüböl u. s. w., angewendet. Er führt auch den Namen Abblasen oder Dämpfen.

Eine stehende Destillierblase, die einige hundert bis 2000 kg Öl faßt, wird durch eine geschlossene Schlange oder einen Doppelmantel geheizt. Durch eine offene Rohrschlange oder ein Rohrkreuz wird der überhitzte Wasserdampf in das Öl geleitet. Unter dem Helm des Gefäßes verhindert ein Prellblech das Überspritzen des Blaseninhalts. Der überhitzte Wasserdampf führt die flüchtigen Produkte durch einen Röhrenkühler in ein Kondensationsgefäß. Das ganze Apparatesystem steht mit einer Vakuumpumpe in Verbindung, um eine Kondensation von Wasserdampf in der Blase zu verhindern.

Das Dämpfen dauert einige Stunden. Hierauf wird das Öl möglichst rasch unter Verhinderung des Zutrittes von Luft abgekühlt. Zu diesem Zweck wird es durch ein Zwischengefäß, im wesentlichen eine große, in Kühlwasser liegende Rohrschlange, in ein Auffanggefäß geleitet, das gleichfalls unter Vakuum steht (*D. R. P.* 79766 [1893] der FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET MULHOUSE). Auch eine Atmosphäre indifferenten Gase, z. B. Kohlendioxyd, wurde empfohlen.

Der überhitzte Wasserdampf nimmt auch freie Säuren mit. Es wäre daher denkbar, daß auch ein Abblasen ohne vorherige Neutralisation zu einem neutralen,

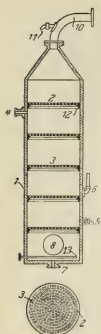


Abb. 193.
Desodorisierungs-
apparat
von J. E.
DE BRUYN
nach
HEFTER.

geruchlosen und geschmacklosen Öl führt. Ein derartiges Verfahren wird nicht ausgeübt. Dagegen schlägt die SUPERIOR OIL AND PROCESS COMPANY U. S. A. an Stelle der Destillation mit überhitztem Wasserdampf die Destillation mit Wasserstoff vor (F. P. 488388 [1918]). Geruch- und Geschmackstoffe werden wie durch den Wasserdampf entfernt, die hohen Temperaturen, die hierbei angeblich ohne Schädigung des Öles anwendbar sind, ermöglichen eine weitgehende Entsäuerung durch Abdestillieren der freien Säuren. Anlagerung von Wasserstoff wurde wohl dabei beobachtet; sie spielt aber, da katalytisch wirkende Stoffe abwesend sind, hierbei keine Rolle. Erfahrungen über diese Art des Abblasens liegen noch nicht vor.

Das Abblasen kann auch kontinuierlich vorgenommen werden. Die hierzu bestimmten Apparate haben jedoch ihrer komplizierten Einrichtung halber nicht die allgemeine Verwendung gefunden, die anfänglich erwartet worden ist.

Im Apparat von J. E. DE BRUYN (F. P. 338678) (Abb. 193) fällt das vorher auf 120° erwärmte Öl als Regen über eine Anzahl gelochter Platten aus erwärmtem Eisenblech 2, 3 u. s. w., während der überhitzte Dampf durch die Schlange 13 eintritt und dem Öl entgegen den Weg durch dieselben Siebplatten nach oben nimmt. Die Dämpfe entweichen durch das Abzugrohr 10, das Öl wird bei 7 abgezogen. Man hat es also hier mit einem nach dem Gegenstromprinzip arbeitenden Kolonnenapparat zu tun, wie solcher bei der Erzeugung von Äthylalkohol (Bd. I, 727; s. auch Bd. III, 733) benutzt wurde.

Noch mehr Ähnlichkeit mit den bei der Alkoholerzeugung verwendeten Kolonnenapparaten hat der Apparat von E. ROCCA (D. R. P. 127492 [1900]) (Abb. 194).

Der Apparat (Abb. 194a) hat die Form einer Säule, die aus einer Reihe von übereinandergesetzten Abteilungen gebildet ist. Auf dem obersten Aufsatz der Säule ist ein kegelförmiges Dach angebracht, in dessen Innerem sich in einiger Entfernung eine Abtropfvorrichtung *m* befindet und das außerdem mit einem Abzugrohr *n* versehen ist. In jeder Abteilung des Apparates ist eine

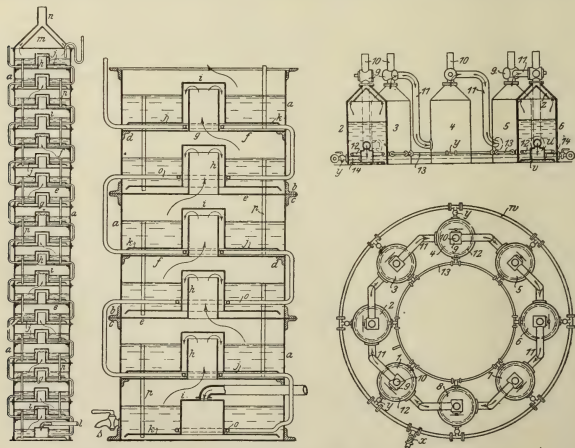


Abb. 194a und b. Desodorisierungsapparat von ROCCA nach HEFTER.

Dampfschlange *o* zur Erhitzung des Öles angeordnet. Die Verbindung zweier benachbarter Abteilungen vermitteln die Übersteigrohre *p*, die nach oben bis zur Standhöhe des Öles in der oberen Abteilung, nach unten bis nahe an den Boden der unteren Abteilung reichen. Das Öl tritt über die Abtropfvorrichtung *m* in die oberste Abteilung ein und füllt diese bis zur Höhe des Übersteigrohrs *p* an, fließt durch dieses in die nächste Abteilung, die es auf dieselbe Weise anfüllt, und so fort bis zur untersten Abteilung, die es durch den Ausflußhahn *s* verläßt.

Der Dampf strömt durch das Eintrittsrohr *l* in die unterste Abteilung, tritt durch den durchlöchernten Rand *k* der Haube *i* in das Öl ein, durchstreicht dieses und entweicht durch den Rohrstutzen *h* unter die nächste Haube *i*, von wo aus sich der Vorgang wiederholt. So trifft der Dampf mit immer unreinerem Öl, das Öl mit immer weniger mit Verunreinigungen beladenem Dampf zusammen, bis es schließlich völlig gereinigt den Apparat verläßt.

Eine horizontale Anordnung (Abb. 194 b) des ROCCASchen Apparates gleicht den Diffusionsbatterien der Zuckerfabriken.

Die Abteilungen sind zu 8 nebeneinander kreisförmig angeordnet; es wird jede für sich mit Öl gefüllt. Der Dampf geht aus dem kreisförmigen Zuführungsrohr durch ein Ventil *y* in die erste Abteilung, z. B. *I*, strömt durch das Rohr *14* unter den Einsatz *u*, schnattert durch das Öl, geht durch das Ventil *9* dieses Behälters und durch das Rohr *II* in den Behälter 2 u. s. w., bis er durch das Abzugsrohr *10* des letzten Behälters austritt. Ist das Öl in Behälter *I* rein, so schaltet man ihn aus, entleert ihn und füllt ihn mit neuem Öl. Durch Umstellung der Ventile *9* wird nun Behälter 2 der erste, Behälter *I* der letzte der Batterie.

Im Kolonnenapparat von J. T. BATEMANN (*E. P.* 367 [1914] und 24605 [1914]) wird der den Apparat verlassende Dampf noch zum Vorwärmen des Öles benutzt.

Einfacher ist das Verfahren von W. ALEXANDER (*D. R. P.* 322347 [1919]), das das Öl oder Fett durch einen mit Füllkörpern besetzten Turm herunterrieseln läßt. Der Dampf strömt in entgegengesetzter Richtung und nimmt auf seinem Wege die Geruchstoffe mit. Die Länge des Turmes wird so gewählt, daß das Öl gereinigt unten ankommt. Der wesentliche Unterschied gegenüber den anderen Apparaten ist der, daß bei jenen die Dampfbläschen durch die Flüssigkeit steigen, während hier die Flüssigkeitströpfchen durch die Dampfatmosfera fallen. Hierdurch bietet das Öl dem reinigenden Dampf eine viel größere Oberfläche.

Gleichfalls als kontinuierliche Desodorisierung, jedoch nicht nach dem Gegenstromprinzip, schlägt GODARD (*Belg. P.* 163411 [1902]) das Zentrifugieren vor. Der bewegliche Teil der Zentrifuge ist aus einem verzinnnten Metallsieb gebildet. Das mit dem Dampf gemeinsam durch die hohle Achse eintretende Öl wird durch dieses Sieb noch außerdem zerstäubt. Es ist aber ein wiederholtes Durchgehen durch die Zentrifuge oder ein Durchgehen durch mehrere Zentrifugen notwendig.

Geruchs- und Geschmacksgebung. Durch die Desodorisierung werden die Fette und Öle nahezu geruch- und geschmacklos; denn es werden nicht nur die unliebsamen, sondern in den meisten Fällen auch die den unverdorbenen Ölen und Fetten eigenen, nicht unerwünschten Geruch- und Geschmacksstoffe entfernt. „Neutral“ schmeckende und riechende Öle werden aber, wie bereits erwähnt, nicht überall geschätzt und überdies spielt die Befriedigung des Geruch- und Geschmacksinnes bei der Verdauung eine gewisse Rolle. Daher hat die künstliche Erzeugung eines Aromas eine große Bedeutung, die größte bei der Herstellung von Butter und Margarine (s. S. 560, 563). Für die übrigen Speisefette und Speiseöle kommt sie seltener zur Anwendung. Man behandelt in diesem Sinn nicht nur durch Desodorisierung sondern auch von Natur aus neutralschmeckende und -riechende Fette und Öle, dann auch Öle mit schlechtem oder mit zu starkem Eigengeruch und Geschmack.

Als Beispiel diene der für Rüböl beschriebene Vorgang (S. 551), ferner der Vorschlag von TH. MÖLLER (*A. P.* 1004891 [1911]), der den Geruch und Geschmack von Ölen durch Zusatz von Glycerin und organischen Säuren (Essig-, Butter-, Stearin-, Öl-, Milch-, Apfel-, Wein-, Zucker-, Citronensäure u. s. w.) zu verbessern sucht.

FILBERT (*A. P.* 929925 und 929926 [1909]) gibt neutralschmeckenden und -riechenden tierischen Fetten, z. B. Preßtalg und pflanzlichen Fetten mit starkem Eigengeruch, wie Baumwollsaatöl, einen angenehmen Geschmack und Geruch nach frischen tierischen Fetten, indem er sie mit Schweine- oder Rindergerieben erhitzt und dann filtriert.

Erzielung von Kältebeständigkeit oder Demargarinieren. Manche Öle enthalten so viel höherschmelzende Bestandteile, daß sie der an Speiseöle gestellten

Bedingung, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen flüssig, also auch klar zu sein, nicht genügen. Man verlangt überdies von den Speiseölen, soweit sie als Tafel- oder Salatöle benutzt werden, daß sie auch bei tieferen Temperaturen klar bleiben und ihre höherschmelzenden Bestandteile nicht als Bodensatz oder als Flocken ausscheiden. Zur Erzielung solcher Kältebeständigkeit kühlt man die Öle in Kühlräumen auf eine Temperatur ab, die noch unter derjenigen liegt, bei der sie noch klar sein sollen. Man nennt dies „Demargarinieren“. Es genügt gewöhnlich eine Abkühlung auf $+8^{\circ}$. Die Abkühlung soll langsam erfolgen, damit kein „Gelatinieren“ oder „Stocken in der ganze Masse“ erfolge. Das Gelatinieren hat manchmal seinen Grund in einem Gehalt an Schleimstoffen, die das krystallinische Ausfallen verhindern. In diesem Falle, besonders bei Erdnußöl, ist oft auch das langsame Abkühlen ohne Erfolg. Die ausgeschiedenen Massen werden abfiltriert oder durch Zentrifugieren entfernt. Sie sind für sich als Speisefette bzw. als Zusätze bei der Erzeugung von Margarine verwendbar und werden als Stearine (Kottontearin, Erdnußstearin) bezeichnet.

Die Trennung von festen Fetten in weichere und härtere Bestandteile ist eine dem Demargarinieren sehr ähnliche Maßnahme. Sie hat manchmal den Zweck, ein niedriger schmelzendes Fett zu gewinnen (Oleomargarin aus Rindertalg), manchmal den, zu einem Fett mit höherem Schmelzpunkt zu kommen (Cocostearin aus Cocosfett). Die „Nebenprodukte“ bei dieser Trennung, bei den genannten Beispielen der Preßtalg und das Cocosolein, sind aber auch noch für Speisezwecke verwertbar. Man läßt das wenig über seinen Schmelzpunkt erwärmte Fett langsam auskrystallisieren, u. zw. in einem Raume, dessen Temperatur sich nach der Eigenart des Fettes richtet. Diese Temperatur liegt naturgemäß unterhalb des Erstarrungspunktes. Je näher sie diesem ist, desto langsamer und besser erfolgt die Krystallisation. Sobald diese beendet ist, wird das Gemisch von flüssigem und festem Fett in Tücher gepackt und in offenen Pressen, die den Kaltpressen der Stearinerzeugung ähnlich, doch kleiner sind, mit geringem Druck ausgepreßt. Eine neuere, G. LÖHR patentierte, rotierende Walzenpresse (D. R. P. 285 594 [1913]) hat den Zweck, die Trennung der festen von den flüssigen Bestandteilen kontinuierlich zu gestalten (Näheres s. Cocosfett und Oleomargarin).

Spezieller Teil. Im folgenden sind die als Speiseöle und -fette in Betracht kommenden Produkte einzeln abgehandelt. Die hierbei benutzten Begriffsbestimmungen und eine Reihe anderer Angaben sind zum großen Teil den Entwürfen zu Festsetzungen über Lebensmittel, herausgegeben vom Kaiserlichen Gesundheitsamt, Berlin 1912, entnommen, weil ja diese für Deutschland die Grundlage für rechtsverbindliche Festsetzungen über die Beschaffenheit und Beurteilung der einzelnen Lebensmittel bilden sollen. Die in den „Entwürfen“ vorgeschlagenen Begriffsbestimmungen sind gleichlautend mit denen in KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl., Bd. III, 2. Teil, Butter, Speisefette und Speiseöle, bearbeitet von Dr. A. BÖMER.

Speiseöle.

Olivenöl (Baumöl) ist das aus den Früchten des Ölbaums (*Olea europaea*) durch Pressung gewonnene Öl (Bd. V, 406). Reife Früchte geben das feinste Öl. In überreifen und aus irgend einem Grunde verletzten Früchten erleidet das Öl leicht eine Zersetzung. Daher sind die Früchte rechtzeitig und auf schonende Weise zu ernten und möglichst bald nach der Ernte der weiteren Verarbeitung zuzuführen. Olivenöl ist schwach strohgelb bis goldgelb, manchmal grünlichgelb und hat einen

ihm eigentümlichen Geruch und Geschmack, bei besseren Sorten angenehm mild, bei minderen schwach kratzend. Es nimmt leicht Gerüche von Stoffen an, mit denen es in Berührung kommt, ist gegen Luft und Licht sehr empfindlich, wird dabei leicht ranzig und entfärbt. Olivenöle, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur trüben, hauptsächlich manche marokkanischen Sorten, werden bei niedriger Temperatur (+ 8°) filtriert, um sie den an Tafelöle bezüglich Klarheit gestellten Ansprüchen anzupassen. Mindere Sorten lassen sich durch Raffination (Neutralisieren, Bleichen, Desodorisieren) in einwandfreie Speiseöle verwandeln. Sie verlieren hierbei den charakteristischen Geruch, schmecken indifferent, sind aber chemisch, vom Fehlen freier Säure abgesehen, von unbehandelten (naturellen) Olivenölen nicht zu unterscheiden (E. BOUTOUX, *Seifens.* 41, 204 [1914]).

Die für den Weltmarkt bedeutendsten Kulturdistrikte sind Südfrankreich, u. zw. daselbst die Provence (Aix) und das Departement Alpes maritimes (Nizza, Cannes), die Pyrenäen, Italien, u. zw. Toscana (Lucca), Ligurien (Genua), in Unteritalien Apulien (Molfetta und Bari), Spanien, Portugal, Griechenland und Dalmatien. Die feinsten Sorten sind die durch kalte, schwache Pressung gewonnenen, unter ihnen steht das Jungferöl an erster Stelle. Nach der Herkunft werden die südfranzösischen Öle unter den Namen Provenceröl, Aixöl, Nizzaöl besonders geschätzt.

Das Olivenöl wird vielfach mit anderen Ölen verschnitten oder verfälscht, namentlich mit Sesamöl, Erdnußöl, Baumwollsamensöl, Rüböl, seltener mit Mohnöl, Leinöl oder Schmalzöl, manchmal auch mit Mineralöl. Auch ein Grünfärben mit Kupfersalzen kommt vor. Manche „marokkanische Olivenöle“ unterscheiden sich durch eine auffallend hohe Jodzahl von allen anderen Olivenölen. Es hat sich herausgestellt, daß diese Öle nicht vom Ölbaum, sondern vom Arganbaum (einer Sapotacee, *Arganum syderoxylon*) stammen (E. A. SASSERATH, *Nahrungsm.* 20, 749 [1910]).

Erdnußöl (Arachisöl) ist das aus den Früchten der Erdnußpflanze (*Arachis hypogaea*) nach Beseitigung der Hülsen, der Samenhäutchen und der Keime durch Pressung gewonnene Öl (Bd. V, 409). Das Öl aus Nüssen, die unenthülst in die Ölfabriken gekommen sind, eignet sich meist unmittelbar für Speisezwecke, weil die holzige Samenschale einen Schutz gegen das vorzeitige Verderben der Kerne, namentlich gegen Insektenfraß, bildet. Das aus enthülst verfrachteten Nüssen gepreßte Öl muß der Reinigung durch Entfernung der freien Fettsäuren und durch Desodorisierung unterzogen werden. Das Erdnußöl ist mehr oder weniger gelb, feine Sorten schmecken äußerst mild, fast süß, mittelmäßige und geringe haben einen eigenartigen, an Bohnen erinnernden Geschmack. Beim Lagern scheidet das Erdnußöl, insbesondere das warmer Pressung, Erdnußstearin (*Margarine d'arachide*) aus. Die Filtration ist schwierig, da selbst vorsichtiges Abkühlen eine gelatinöse Form der ausfallenden festen Teile nicht verhüten kann. Bei längerem Lagern nimmt das Öl einen bitteren Geschmack an. Das Erdnußöl ist ein vorzügliches Speiseöl und wird für sich und als Zusatz zu Olivenöl verwendet, letzteres manchmal deshalb, um einen starken Olivengeschmack, der nicht immer erwünscht ist, zu mildern. Auch zur Margarineherstellung wird das Erdnußöl herangezogen. Als Verfälschungsmittel werden dem Erdnußöl Sesamöl, Baumwollsamensöl, Mohnöl und Rüböl zugesetzt.

Sesamöl ist das aus den Samen der Sesampflanze (*Sesamum indicum* und *Sesamum orientale*) durch Pressung gewonnene Öl (Bd. V, 405). In Deutschland wird gewöhnlich 2mal gepreßt, wobei auch das Öl zweiter Pressung als Speiseöl, wenn auch minderer Qualität, verwendet wird. In Frankreich (Marseille) wird 2mal

kalt, einmal warm gepreßt. Das warm gepreßte Öl dient technischen Zwecken. Das Sesamöl ist ein geruchloses Speiseöl von reinem Geschmack und goldgelber Farbe. Es wird als Tafelöl, auch, zum gleichen Zweck wie das Erdnußöl, als Verschnittöl von Olivenöl verwendet. Wegen seiner charakteristischen, leicht durchführbaren Farbenreaktionen hat die Gesetzgebung einer Reihe von Staaten den Zusatz von Sesamöl zu Margarine und Kunstbutter vorgeschrieben, um diese von Naturbutter unterscheiden zu können. Es wird mit Erdnußöl, Mohnöl, Baumwollsaamenöl oder Rüböl verfälscht.

Mohnöl ist das aus den Samen der Mohnpflanze (*Papaver somniferum*) durch Pressung gewonnene Öl (Bd. V, 396). Es riecht und schmeckt angenehm, ist hellgelb bis rötlichgelb und zeichnet sich durch große Kältebeständigkeit aus. Es nimmt wohl nicht leicht einen ranzigen Geschmack an, verdirbt aber infolge seiner Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen, ziemlich rasch an der Luft. Mindere Sorten werden zur Aufbesserung manchmal mit Sesamöl verschnitten.

Baumwollsaamenöl (Cottonöl) ist das aus dem Samen der verschiedenen Arten der Baumwollenstaude (*Gossypium*) durch Pressung in der Wärme gewonnene und gereinigte Öl (Bd. V, 404). Der Neutralisation (Bd. V, 392) schließt sich noch eine Bleichung und Desodorisierung an. Raffiniertes Baumwollsaamenöl hat einen schwachen, aber eigentümlichen Geruch und Geschmack; die Farbe ist licht strohgelb bis tief goldgelb mit orangem Stich. Baumwollsaamenöl ist nicht kältebeständig. Bei Temperaturen unter $+8^{\circ}$ scheidet es feste Massen ab, es „stockt“. Um kältebeständiges Öl zu bekommen, bringt man es in künstlich gekühlte Räume und schickt es durch Filterpressen. Das so erhaltene Öl heißt Winteröl zum Unterschied von nicht filtriertem, nicht entmargarinierten, dem Sommeröl. In Amerika unterscheidet man überdies das gebleichte weiße Sommeröl und weiße Winteröl von ungebleichtem gelben Sommeröl und gelbem Winteröl. In den Filterpressen bleibt das Baumwollsaamenstearin (Cottonstearin) zurück. Es ist ein blaßgelbes Fett von butterartiger Konsistenz und schmilzt je nach der beim Auskrystallisieren und Filtrieren eingehaltenen Temperatur bei $26-40^{\circ}$ (diese Temperaturen sind jedoch nicht mit der Krystallisationstemperatur zu verwechseln). Das Baumwollsaamenöl, u. zw. in erster Linie das Winteröl, wird entweder rein als Tafel-, Salatöl u. s. w. verkauft oder dient zum Verschnitt (auch zum Verfälschen) von Olivenöl, Erdnußöl und Sesamöl. Es wird auch als Brat- und Backöl und in der Fischkonservenindustrie verwendet. Es wird manchmal fälschungsweise mit Leinöl oder Maisöl verschnitten. Ein großer Teil wird zur Herstellung von Margarine und von Kunstschmalz verbraucht. Man zieht hierzu die leicht stockenden Öle, die Sommeröle, heran. Dieser Verwendungsart dient auch das Cottonstearin.

Rüböl (Rapsöl, Repsöl, Kohlsaatzöl, Kolzaöl, Rübsenöl) ist das aus den Samen verschiedener Brassicaarten durch Pressung gewonnene und gereinigte Öl (Bd. V, 400). Unter dem Namen Rüböl kommt nicht nur das Öl der verschiedenen Spielarten von *Brassica campestris* L. in den Handel (Raps-, Reps-, Kohlsaatz-, Kolzaöl von *Br. napus*, das eigentliche Rüb- oder Rübsenöl von *Br. rapa* und das Öl indischer Rapsarten von *Br. glauca*, *dichotoma* und *ramosa*), sondern auch das Hederichöl von *Raphanus raphanistrum*, das Rettichöl von *Raphanus sativus* und das Senföl verschiedener Sinapisarten. Rüböl, das ohne weitere Reinigung Genußzwecken zugeführt werden kann, wird nur im Haus- und Kleinbetriebe durch schwaches, kaltes Pressen erzeugt. Es ist bräunlichgelb bis braun, in frischem Zustande nahezu geruchlos, doch leicht verderblich. Im Großbetrieb erzeugtes Rüböl muß für Speisewecke immer gereinigt werden, da durch die erhöhte Temperatur des Preßvor-

gangs stets Eiweißstoffe und Farbstoffe in das Öl kommen. Die Reinigung erfolgt nach den in Bd. V, 392 und Bd. X, 544 angegebenen Verfahren. Die Schwefelsäureraffination ist für die Herstellung von Speiserüböl nicht in Anwendung. Speiserüböl ist hellgelb, nahezu geschmack- und geruchlos. Es wird, für sich oder anderen Ölen zugesetzt, als Tafelöl, als Brat- und Backöl verwendet. Auch die Margarineindustrie verbraucht gereinigtes Rüböl. Erwähnt sei eine Reihe von Verfahren zum Reinigen des rohen Rüböls, die aber kaum auf eine höhere Stufe als die von „Hausmitteln“ gestellt werden können und deren Kostspieligkeit in keinem Verhältnis zum Erfolge steht. Sie bestehen im Rösten mit Zwiebeln oder Stärkemehl, Zusatz von heißer Milch u. dgl. Das hierbei entweichende Wasser reißt Geruchstoffe mit; die Verfahren laufen also bis zu einem gewissen Grade auf die beschriebene Desodorisierung hinaus. Derart gereinigte Rüböle kamen früher unter der unzulässigen Bezeichnung Schmalzöl und Butteröl auf den Markt.

Ein „Butteröl“, das mehrere gutartig verlaufene Vergiftungsfälle verursachte, war ein Rüböl mit 20% Mineralöl (DINSLAGE, *Z. Unters. N. G.* 26, 199 [1899]).

Leinöl ist das aus den Samen der Flachspflanze (*Linum usitatissimum*) durch Pressung gewonnene Öl (Bd. V, 394). Es wird in den Alpenländern, in Schlesien, in den deutschen und russischen Ostseeländern als Speiseöl benutzt. Das kaltgepreßte Öl ist tief goldgelb bis bernsteingelb, von eigentümlichem, jedoch nicht widerlichem Geruch und leicht bitterem Geschmack. Heißgepreßtes Öl ist nicht genießbar. Das Speiseleinöl ist sehr kältebeständig und erstarrt erst bei -16 bis -20° . Als stark trocknendes Öl muß es vor dem Einfluß der Luft mehr als jedes andere geschützt werden.

Kürbiskernöl ist das aus den Samen des gewöhnlichen Feldkürbisses (*Cucurbita pepo* L.) durch Pressung gewonnene Öl (Bd. V, 405). Es ist fast ausschließlich ein Erzeugnis der Kleinindustrie. Aus enthülsten Samen kalt gepreßt, ist es gelb; mit der Schale warm gepreßt (und dies ist die gewöhnliche Herstellungsart für Speisekürbiskernöl), ist es dunkel gefärbt, u. zw. im durchfallenden Licht rotbraun, im auffallenden olivenfarbig. Es dient in Steiermark, Ungarn und im südlichen Rußland als Salatöl.

Sonnenblumensamenöl (Sonnenblumenöl) ist das aus den Samen der gemeinen Sonnenblume (*Helianthus annuus* L.) durch Pressung oder durch Ausziehen mit Lösungsmitteln gewonnene und, wenn nötig, gereinigte Öl (Bd. V, 402). Die Samen kommen, ungeschält oder vom holzigen Fruchthäuse befreit, zur Entölung. Die kalte Pressung gibt ein blaß- bis hellgelbes, fast geruchloses, eigentümlich, doch nicht unangenehm schmeckendes Speiseöl. Warmgepreßtes und extrahiertes Öl muß weiter gereinigt werden. Das Sonnenblumenöl ist kältebeständig und erstarrt bei -16° zu einer gelblichweißen, schmalzartigen Masse.

Maisöl ist das aus den Keimen des Maiskorns (*Zea Mais* L.) durch Pressen oder durch Ausziehen mit Lösungsmitteln gewonnene und gereinigte Öl (Bd. V, 403). Das rohe Öl ist je nach Art der Gewinnung hell- bis braungelb gefärbt. Am hellsten ist das Preßöl, doch auch dieses muß wegen seines hohen, durch ein Enzym hervorgerufenen Säuregehalts auf die angegebene Weise (S. 544) gereinigt werden, um für Speisezwecke Verwendung finden zu können. Bei der Margarineerzeugung wird es entweder als Öl oder nach vorhergegangener Härtung als Fett dieser Reinigung unterworfen.

In gleicher Weise, doch in viel kleinerem Maßstabe kommen die Öle aus den Keimen des Weizens, Roggens und der Gerste zur Anwendung.

Sojabohnenöl ist das aus den Samen der in China und Japan heimischen Sojapflanze (*Soja hispida*) durch Pressen oder Ausziehen mit Lösungsmitteln gewonnene und gereinigte Öl (Bd. V, 402). Es ist ein hellgelbes Speiseöl.

Andere Speiseöle haben, weil das Rohprodukt nicht in großen Mengen vorkommt, geringere, oft nur örtliche Bedeutung, wie z. B. das Leindotteröl oder Rüllöl aus dem Samen des Lein- oder Flachsdotters (*Camelina sativa* Fr. und *dentata* Pers.) (Bd. V, 400), das Safloröl aus dem Samen des wilden oder deutschen Safrans (*Carthamus tinctorius* L.) (Bd. V, 397), das Nigeröl aus den Früchten des Gingellikrautes (*Giuzotia oleifera*) (Bd. V, 403), das Nußöl aus den Wallnüssen (*Juglans regia*) (Bd. V, 397), das Haselnußöl aus den Haselnüssen (*Corylus avellana*) (Bd. V, 410), das Bucheckernöl aus den Samen der Rotbuche (*Fagus silvatica* L.).

Zur Zeit der Fettknappheit wurden außerdem als Speiseöle empfohlen: die Samenöle von Linde, Esche, Ulme, Roßkastanie, Nadelhölzer, Efeu, Ginster, Spargel, Luzerne u. a.

Pflanzliche Speisefette.

Cocosfett (Cocosöl, Cocosnußöl, Cocosbutter) ist das aus dem getrockneten Kernfleisch (Kopra) der Frucht der Cocospalme (*Cocos nucifera* und *Cocos butyracea*) durch Pressung gewonnene und gereinigte Fett (Bd. V, 413). Die Reinigung des rohen Cocosfetts erfolgt durch Neutralisieren, Bleichen und Desodorisieren (S. 544). Das gereinigte Fett ist weiß oder gelblich, Geruch und Geschmack sind nuß- oder butterähnlich, fehlen aber manchmal fast ganz, namentlich dem kalten Fett. Cocosfett kommt vielfach unter Phantasienamen wie Palmin, Kunerol, Ceres, Gloriol u. s. w. in den Handel. Es wird zum Kochen, Braten und Backen verwendet und bildet den Hauptbestandteil der Pflanzenmargarine.

Formgebung. Das warme Cocosfett wird, nachdem es die Reinigungsapparate verlassen hat, in mit Kühlvorrichtung versehenen größeren Behältern bis zum beginnenden Erstarren abgekühlt und dann in Fässer, Blech- oder Holzkübel oder Blechbüchsen verpackt. Eine sehr gebräuchliche Form ist die von $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ kg schweren Tafeln. Zu ihrer Herstellung wird das Fett im beginnenden Erstarren mittels der Gießmaschine in Blechformen entsprechender Größe aus verzinnem Eisenblech gegossen. Die Gießmaschinen, wie solche z. B. von der MASCHINENBAU-A.-G. GOLZERN-GRIMMA gebaut werden, sind Behälter aus gleichfalls verzinnem Eisenblech mit Doppelboden, Doppelwänden (zur Aufnahme von warmem Wasser) und mit Meß- und Gießvorrichtung. Auf einen Hebeldruck fließt genau $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ kg Fett ab.

Die gefüllten Formen werden in kühl gehaltenen Räumen auf Holzgestellen bis zum völligen Erstarren gelassen, oder sie werden auf einem endlosen Bande durch einen langen, kanalartigen, horizontalen Kasten geschickt, in dem ihnen gekühlte Luft entgegenstreicht. Auch ein senkrechter oder geneigter Schacht kommt zur Anwendung, in dem die Formen zunächst von unten nach oben, dann von oben nach unten bewegt werden, während in den Schacht von oben her kalte bzw. gekühlte Luft eingeführt wird (H. SCHLINCK & Co., Ö. P. 27321 [1904]).

Die erstarrten Fettafeln werden durch Umstürzen der Formen aus diesen ausgeschlagen und in Pergamentpapier gepackt.

Da das Ausschlagen für die Formen nachteilig ist, wird nach J. SCHLINCK (D. R. P. 218488 [1908]) die Form mit dem Boden nach oben auf einen pyramidenstumpfförmigen Block gelegt und an diesen mittels Hebels durch einen Stempel angedrückt. Dadurch zwingen sich die Ränder der Form über den Block und weiten das Forminnere aus. Die leichte Wölbung des Stempels bewirkt ein leichtes Durchbiegen des Formbodens und dadurch ein Ausstoßen der Fettafel. Trotzdem zerbrechen viele Tafeln, und überdies ist das Verpacken von Hand hygienisch nicht einwandfrei.

Bei dem Formfüllapparat von WIDMER-ACKERMANN (D. R. P. 198921 [1907]) wird das Gießen und das Einschlagen in Papier zugleich in einem Arbeitsgange vorgenommen (Abb. 195).

Der Apparat besteht aus einem geschlossenen Gefäß *a*, das durch schräg gestellte Wände *b* in mehrere Formabteilungen *c* geteilt ist. Nach innen werden diese Abteilungen durch die beiden herausnehmbaren, beweglichen, um die Bügel *d* drehbaren Wände *e* geschlossen. Im oberen Teil des Apparats ist längs desselben zwischen den Wänden *a* ein Flacheisen *f* angeordnet, das, wenn es quer steht, die Wände *e* gegen die Wände *b* preßt. Nach einer Drehung um 90° gibt es die Wände *e* frei und gestattet das Einsetzen oder Entnehmen der aus Pergamentpapier gefertigten Tüten. Der Arbeitsgang ist also der, daß die Tüten eingesetzt und das Flacheisen quer gestellt wird, worauf das Cocosfett in die Tüten einläuft. Auf eine der vorher beschriebenen Arten oder durch Einstellen in kaltes Wasser wird das Fett zum Erstarren gebracht. Nun ändert man die Stellung des Flacheisens nochmals, nimmt die Tüten heraus und faltet sie auf der offenen Seite zu.

Auch eine Vorrichtung (Abb. 196) der USINES J. E. DE BRUYN, Termonde (*D. R. P.* 206367 [1908]) ermöglicht es, die Berührung des Fettes mit der Hand zu vermeiden. Der Vorteil gegenüber dem WIDMER-ACKERMANNschen Apparat besteht darin, daß jede Form einzeln aus dem Kühlgefäß herausgenommen, außerhalb desselben entleert und mit einer neuen Papierhülle versehen werden kann. Die Form *e* ist an einer der kurzen Seitenflächen und an einer der großen Flächen *g* offen und mit Handgriff *k* versehen. Sie wird, diese kurze Fläche nach oben gerichtet, in den Apparat an den Schienen *d* so eingeschoben, daß sie mit der Fläche *g* an die Querwand *b* anschließt. Die Papierhüllen sind vorher in die Form eingesetzt worden.

Der Schmelzpunkt des Cocosfettes liegt zwischen 23 und 28° ; doch sind Schmelzpunkte über 26° seltener. Um ein höher schmelzendes Fett zu bekommen, wird auf die auf S. 548 geschilderte Art das Cocosfett bei etwa 23° in Krystallisationswannen durch 48 Stunden und mehr langsam zur teilweisen Krystallisation gebracht. Das Fett, das nun eine Mischung von Krystallen des höherschmelzenden

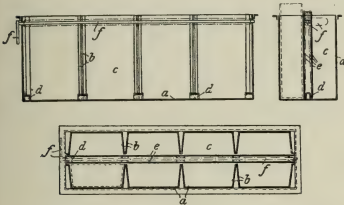


Abb. 195. Vorrichtung zum Formen von Cocosbutter von WIDMER-ACKERMANN nach HEFTER.

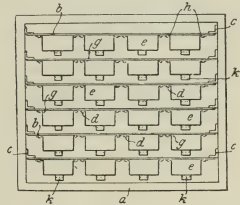


Abb. 196. Formapparat nach DE BRUYN. Ansicht nach HEFTER.

Anteils mit dem flüssigen, niedrigerschmelzenden Anteil ist, wird in Preßtücher eingeschlagen und in Etagenpressen einem allmählich anwachsenden, doch nicht sehr hohen Druck ausgesetzt. Die Etagenpresse ist genau wie eine Stearinkaltpresse (Bd. V, 453, s. auch Bd. V, 370, Abb. 110) eingerichtet, nur etwas kleiner. Auch bei ihr trennen Zwischenbleche die einzelnen Preßpakete. Man erhält gewöhnlich etwa 45 % hartes Fett, Cocosstearin, und 55 % weiches Fett, Cocosolein, das dann bei entsprechend niedriger Temperatur natürlich auch fest wird, doch einen niedrigeren Schmelzpunkt als das ursprüngliche Cocosfett hat. Diese Trennung wird zweckmäßig nach der Neutralisation, jedoch vor der Desodorisierung, die ja gleichzeitig auch eine Sterilisation sein soll, vorgenommen. Das Cocosstearin hält wegen seines höheren Schmelzpunktes auch in Papierpackung der Sommerwärme besser stand und erhöht die Konsistenz der Pflanzenmargarine, was gleichfalls für die Sommermonate erwünscht ist. Außerdem wird es als Kakaobuttersatz in der Schokoladearzeugung verwendet. Das Cocosolein wird in der Margarineerzeugung verbraucht.

Die auf die beschriebene Art in feste Form gebrachte Cocosbutter ist nicht geschmeidig, daher nicht streichbar. Um sie streichbar und auch dem Schweineschmalz ähnlich zu machen, wird das erstarrte Produkt geschabt. Diese Operation erfolgt in einem Apparat, der nach Art der bekannten Fleischhackmaschinen gebaut ist. Eine Schnecke führt das Fett einem rotierenden, schabend wirkenden Messerkreuz zu und drückt es dann weiters durch eine durchlochte Scheibe. Von dieser fällt es zwischen 2 Steinwalzen, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit drehen und dadurch die schabende Wirkung vollenden (Abb. 197).

Ein anderes Mittel, das Fett plastisch und dadurch streichbar zu machen, gibt das Verfahren von LAUSEN (*F. P.* 346497 [1904]; AARHUS, *Dän. P.* 6940 [1904]) an.

In die weiche oder geschmolzene Masse wird kalte Luft eingedrückt. Durch Aufhebung des Druckes dehnt sich das Gas aus, die Wärmebindung kühlt die Masse ab. KOLESCH (Ö. P. 33946 [1907]) rührt in das Fett kurz vor dem Erstarren 7–9% hochprozentigen Alkohol zu dem gleichen Zweck ein, ein Verfahren, das zumindest den Nachteil hat, nicht allgemein anwendbar zu sein.

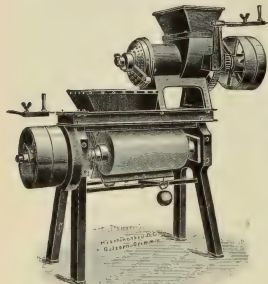


Abb. 197. Maschine zum Geschmeidigmachen von Cocos- und Palmkernfett der MASCHINEN-BAU-A.-G. GOLZERN-GRIMMA.

Palmkernfett (Palmkernöl) ist das aus den Fruchtkernen der Ölpalme (*Elaeis guineensis* und *Elaeis melanococca*) durch Pressung oder durch Ausziehen mit Lösungsmitteln gewonnene und gereinigte Fett (Bd. V, 414). Es ist ein weißes oder gelbliches festes Fett und wird so wie das Cocosfett behandelt und verwendet. Es wird gleichfalls öfters in festere und weichere Anteile geschieden und kann durch mechanische Behandlung streichbar gemacht werden.

Wasser und Luft sind in der Dunkelheit selbst bei Temperaturen bis 40° ohne wesentlichen Einfluß auf die Beschaffenheit des Cocos- und Palmkernöls. Sobald jedoch das Licht mitwirkt, wird Geschmack und Geruch scharf und unangenehm, die Säurezahl steigt schwach.

Der eigentliche charakteristische Ranziditätsgeruch des Cocosnußöls und des Palmkernöls tritt nur auf, wenn sie dem Einfluß von Mikroben, hauptsächlich von Schimmelpilzen, ausgesetzt sind, u. zw. werden diese Öle ranzig, wenn sie kleine Mengen (0,2–0,5%) Wasser enthalten. Sie haben gewöhnlich etwas höheren Fettsäuregehalt, der aber bisweilen wieder abnimmt. Es wurden hauptsächlich *Torulas*, Schimmelpilze und Bakterien (zumeist Mikrokokken) gefunden. Von den Schimmelpilzen bewirken folgende das Ranzigwerden von Cocosnußöl: *Penicillium glaucum*, *Aspergillus spec.* und *niger*, *Cladosporium spec.*, *Hormodendron spec.*, *Phoma spec.*, *Mucor spec.* und *Cladosporium butyri*, nicht aber *Oidium lactis* (H. C. JACOBSEN, *Folia Microbiologica*, *Nederlandsch Tijdschrift voor Mikrobiologie*, 5, 2 [1918]).

Palmfett (Palmöl, Palmbutter) ist das aus dem Fruchtfleisch der Ölpalme (*Elaeis guineensis*) durch Auskochen oder Auspressen gewonnene und gereinigte Fett (Bd. V, 415). Man ist erst in den letzten Jahren daran gegangen, durch rechtzeitige Ernte der Palmfrüchte und sorgfältige Gewinnungsweise des Palmfettes seiner Zersetzung, die ihre Ursache in Fermenten des Fruchtfleisches hat, möglichst vorzubeugen. Der Säuregehalt der meisten auf den europäischen Markt kommenden Palmölsorten ist infolge der rohen Gewinnungsweise sehr hoch. Nur wenige Sorten eignen sich zur Speisefettherstellung. Als bestes gilt das Lagospalmöl. Das gelbe bis dunkelrote Rohfett von butterartiger bis talgartiger Konsistenz wird durch Erhitzen oder durch Durchblasen von Luft gebleicht, dann neutralisiert und desodoriert.

Kakaobutter (Kakaoöl, Kakaofett) ist das aus den gerösteten, geschälten und zerkleinerten Kakaobohnen, den Samen des Kakao- oder Schokoladenbaums (*Theobroma cacao* L.) durch Auspressen gewonnene Fett (Bd. V, 416; Bd. VI, 557). Die Kakaobutter ist gelblichweiß bis gelb, hat die Konsistenz von Talg und den bekannten milden Geruch und Geschmack nach Schokolade. Sie wird den Kakaobohnen bei der Erzeugung von Kakaopulver und Schokolade entzogen und bei der Schokoladepreparation weiterverarbeitet. Verfälschungs- bzw. Ersatzmittel sind Dikafett und ähnliche Pflanzenfette, die harten Anteile von Cocos- und Palmkernfett und Baumwollstearin, auch Rindertalg.

Tierische Speisefette.

Schweinefett (Schweineschmalz, Schmalz) ist das aus fettreichen Teilen geschlachteter Schweine ausgeschmolzene Fett (Bd. V, 426). In Deutschland verwendet man das Bauchwandfett (Liesen, Flomen, Flaumfett, Lünte, Schmer, Filz, Wammenfett), das Eingeweide- (Gekröse-, Micker-) Fett, das Netzfett, seltener den Rückenspeck und das Fett von anderen Körperteilen. Die Gewinnung (s. auch Bd. V, 379 f.) erfolgt im Kleinbetrieb oder in den Schlachthäusern. Während aber in Europa das Schweineschmalz meist ohne besondere Bezeichnung, von der des Herkunftslandes oder -ortes abgesehen, in den Verkehr gelangt, wird es in Nordamerika nach der Art des verwendeten Rohstoffs und nach der Herstellungsweise unterschieden. Die Hauptsorten des amerikanischen Schweinefetts sind folgende:

Neutrales Schweinefett (Neutral lard Nr. I) aus Bauchwand-, Eingeweide- und Netzfett. Die Fettstücke werden auf einige Grade über 0 abgekühlt, in Hackmaschinen (Bd. V, 380) zerkleinert, bei höchstens 57° über Wasser aufgeschmolzen (Bd. V, 382). Es folgt noch das Klären bei 44°, das Füllen in Fässer (tierces) und das Abkühlen des in Fässer gefüllten Fettes im sog. Kornraum (graining room) bei ungefähr 16°. Die Abkühlung erfordert etwa 3 Tage, das Fett ist dadurch in körniger Form erstarrt.

Neutrales Schweinefett (Neutral lard Nr. II) wird auf gleiche Weise aus dem Rückenfett hergestellt.

Flaumfett, Speckschmalz (Leaf lard, Kettle rendered lard) wird aus denselben Teilen wie Neutral lard I und II, doch nicht mittels Naßschmelze, sondern mittels Trockenschmelze mit indirektem Dampf (Bd. V, 381) in kleinen offenen Kesseln mit doppeltem Boden (Bd. V, 380, Abb. 120) gewonnen. Die zerkleinerte Masse wird langsam eingetragen und so lange erwärmt, bis das in ihr enthaltene Wasser völlig entfernt ist. Die Zellreste (Grieben) setzen sich am Boden fest; das Fett selbst kommt in einen Absetzbottich.

Dampfschmalz (Prime steam lard, Western steam lard) wird aus allen Partien des Fettgewebes und aus den Rückständen der Neutral-lard-Herstellung in unter Druck stehenden Apparaten mit direktem Dampf gewonnen (Bd. V, 384, Abb. 128). Kochdauer 8–10 Stunden bei 3–3,5 *Atm.* Chargemenge 2000–3000 *kg.* Dampfschmalz wird vor der Verwendung als Speisefett noch gereinigt. Zunächst erfolgt eine Entwässerung durch Einblasen von Luft bei 95°, dann ein Bleichen mit Fullererde bei 65–75° (s. auch Bratenschmalz). Da das Dampfschmalz eine amorphe, glatte, streichbare Form haben soll, füllt man es nicht wie das Neutral lard zum langsamen Abkühlen in Fässer, sondern kühlt es rasch ab. Dies geschieht entweder in offenen Bottichen — durch die hohlen Arme des Rührwerkes und einen Kühlmantel fließt eine gekühlte Salzlösung — oder durch Kühlwalzen (lard rolls, cooling cylinders).

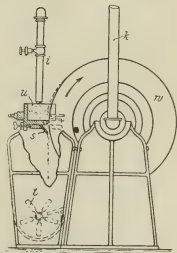


Abb. 198. Lardkühler nach HEFTER.

Abb. 198 stellt den Lardkühler nach HEFTER dar. Durch eine hohle rotierende Eisenwalze *w* fließt Eiswasser oder eine gekühlte Salzlösung. Der Trog *u* wird durch das Rohr *i* mit flüssigem Schweinefett gespeist. Die Walze *w* streift den Inhalt des Troges und nimmt eine dünne Schicht Schweinefett mit. Dieses erstarrt, wird durch den Schaber *s* als halb feste Masse abgestreift und durch die Transportschnecke *t* weggeschafft.

Schweinefett ist weiß, weich, streichbar, riecht und schmeckt schwach eigenartig. Dampfschmalz hat manchmal einen Stich ins Grüne, Graue oder Gelbe. Besondere Fütterung kann dem Schweineschmalz einen ungewöhnlichen Geruch und Geschmack geben. Im allgemeinen ist reines Schweineschmalz sehr haltbar. Da die bei der Herstellung von Neutral lard zur Anwendung kommende Temperatur nicht hinreicht, um Keime zu zerstören, ist dieses, obwohl die wohlgeschmeckendste Sorte, nicht so haltbar wie die anderen. Auch zurückgebliebene Gewebeteile oder größere Mengen Wasser beschleunigen das Verderben.

Dem Schweinefett werden, soweit es sich nicht um die Herstellung von Kunstschmalz handelt, zu Verfälschungszwecken folgende Öle, Fette und andere Stoffe zugesetzt: andere tierische Fette (Rindertalg, Preßtalg, Hammeltalg), Pflanzenfette (Baumwollsaamenöl, Baumwollstearin, Cocosfett, Palmkernfett, Erdnußöl, Sesamöl u. s. w.), auch tierische und pflanzliche Fette gleichzeitig, Wasser, Konservierungsmittel, Farbstoffe, Stärkemehl, Mineralstoffe u. s. w.

Bratenschmalz ist das durch Erhitzen von Schweineschmalz unter Zusatz von Gewürzen, Zwiebeln, Äpfeln u. dgl. gewonnene Erzeugnis. Auch das gereinigte Dampfschmalz wird als Bratenschmalz, raffiniertes, umgebratenes Schmalz (Pure lard) bezeichnet.

Kunstschmalz, Compound lard, s. S. 562.

Schmalzöl (Specköl, Lard oil) ist das aus Schweineschmalz bei niedriger Temperatur durch Pressung gewonnene Öl. Der dabei verbleibende Rückstand heißt Schmalzstearin (Solarstearin, Lardstearin).

Diese Zerlegung des Schweineschmalzes in einen weicheren und einen härteren Teil wird genau so wie die des Cocosfettes (S. 553) und des Premier jus (S. 557) durchgeführt, ist jedoch nur in Amerika üblich. Man erzielt je nach Krystallisationstemperatur, Druck und Temperatur beim Pressen eine Ausbeute von 40–60% Schmalzstearin.

Gesteiftes Schmalz (Stiffened lard) ist ein mit 10–12% Schmalzstearin oder 5–6% Preßtalg zum Zweck der Schmelzpunkterhöhung versetztes Schweinefett.

Rindertalg. Feintalg (Premier jus) ist das aus frischen, fettreichen, ausgewählt guten Teilen geschlachteter Rinder bei nicht zu hoher Temperatur ausgeschmolzene und sorgfältig gereinigte Fett. Speisetalg unterscheidet sich von Feintalg dadurch, daß zu seiner Herstellung auch weniger ausgesuchte Teile verwendet werden.

Die Erzeugung des Feintalgs und Speisetalgs gliedert sich in die Sortierung, Reinigung und Zerkleinerung des Rohtalgs, in das Ausschmelzen und Klären. Die Verarbeitung des Rohtalgs soll rasch erfolgen, damit Feuchtigkeit und Zellgewebe entfernt und ihr verderblicher Einfluß möglichst bald ausgeschaltet ist.

Sortierung. Das Sortieren findet unmittelbar nach der Schlachtung statt. Man verwendet den Rohkern, d. s. die größeren, zusammenhängenden Fettportionen, nach ihrer Lage im Tierkörper als Netzfett, Herzfett, Lungenfett, Bandelfett, Taschenfett u. s. w. bezeichnet, ferner den Rohausschnitt, auch Brückenausschnitt, Bankausschnitt oder kleiner Ausschnitt genannt, d. s. die kleineren Fettportionen, wie das von den Beinen u. s. w. Der Rohausschnitt ist teilweise mit Blut und Fleischteilen durchsetzt und gibt ein minder gutes Produkt. Der sortierte Rohkern wird in Kühlräumen, sog. Talghängen, aufgehängt, der Rohausschnitt auf Hürden ausgebreitet. Eisenteile, die mit Rohtalg in Berührung kommen könnten, sind verzinkt. Das Fett, das in der Fettzelle, solange es körperwarm ist, flüssig ist, erstarrt bei diesem Abkühlen (fälschlich auch Abtrocknen genannt); die ursprünglich weichen, glatten Stücke schrumpfen zusammen und werden so hart, daß sie sich zerbrechen lassen.

Reinigen. Sehnen und Fleischteile werden mit dem Messer entfernt. Um den Rohtalg von anhaftenden Bluteilen und anderem Schmutz zu befreien, wird er in Waschbottichen oder Waschtrommeln durch 30–60 Minuten mit Wasser berieselt (eingewässert).

Zerkleinern. Zur Erzielung einer möglichst großen Ausbeute an Fett müssen die Zellen des Fettgewebes geöffnet werden, da bei dem verhältnismäßig milden Prozeß des Ausschmelzens ein

Plätzen der Zellwände nicht erfolgt. Der Zerkleinerung dienen die in Bd. V, 380 abgebildeten und beschriebenen Maschinen: zur Vorzerkleinerung die Rohfettsschneidemaschinen mit kreisrunden, glatten oder gezähnten Messern, zur vollständigen Zerkleinerung Quetschmaschinen, nach Art von Walzenstühlen gebaut, und Schneidemaschinen, die, wie der Talgwolf, aus rotierenden Schneide- und feststehenden Gegenmessern bestehen oder wie die bekannten Fleischhackmaschinen aus einem rotierenden Messerkreuz, gegen das eine Förderschnecke den Rohaltg drückt. Der die Zerkleinerungsapparate verlassende Talg hat die Form eines Breies.

Das Ausschmelzen erfolgt in den in Bd. V, 381–384 beschriebenen Apparaten mittels Naßschmelze, u. zw. in offenen Holzbottichen mit heißem Wasser oder in geschlossenen Apparaten (z. B. nach HESSELBACH) mit Dampf, bisweilen aber auch mittels Trockenschmelze in Apparaten, die indirekt durch heißes Wasser das Schmelzen vollziehen (z. B. im Schmelzapparat von PFÜTZNER und dem der MASCHINENBAU-A.-G. GOLZERN-GRIMMA). Auch ein Aufschmelzen über offenem Feuer wird angewendet, liefert jedoch ein minderwertiges Produkt.

MÈGE-MOURIÈS, der als erster dieses Ausschmelzen zum Zweck der Oleomargarinerzeugung angewendet hat, gab in den Schmelzkessel auf je 1000 kg Talg noch 1 kg Kaliumcarbonat und 2 Schaf- oder Schweinemagen, die die Aufgabe hatten, mittels des in ihnen enthaltenen Pepsins die Zellmembranen zu lösen, zu „verdauen“ und dadurch das Fett freizumachen.

Beim Aufschmelzen ist darauf zu achten, daß die Temperatur der Ausbeute wegen nicht unter 40° sinke, des Geschmacks wegen nicht weit über 50° steige. Hohe Temperatur und kräftiges Rühren bringen eine verstärkte Einwirkung der Eiweißstoffe des Zellgewebes auf das Fett und dadurch einen schlechten Geschmack hervor. Sie bewirken auch schwer zu zerstörende Emulsionen, das sog. Verleimen der Schmelze.

Das Rühren soll eine langsame, kreisende Bewegung, nicht eine durchmischende sein. Dieser Forderung entspricht die Rechenform des Rührwerks mancher Apparate am besten. Ist die Schmelze zu Ende, so stellt man das Rührwerk ab und fördert in den offenen Apparaten das Absitzen durch Zusatz einer konz. Salzlösung, wohl auch durch festes Salz, das man über die Oberfläche streut. Oft wird auch von Anfang an zur Vermeidung des Verleimens etwas Salz zugesetzt. Die Ausbeute beträgt 70–80% des Rohaltgs.

Das Klären. Das ausgeschmolzene Fett enthält noch Zellreste, auch wenn es in den offenen Ausschmelzgefäßen der beschriebenen Vorklärung unterworfen wurde. Es gelangt daher nun in Klärgefäße, sog. Wasserbäder oder Marienbäder.

Ein verzinntes Eisengefäß steht in einem weiteren Eisengefäß. Der Zwischenraum dient zur Aufnahme von Wasser, das durch Dampf beliebig angewärmt werden kann. Die Wasserbadtemperatur wird auf etwas über 40° eingestellt. Das Fett läßt man von den Schmelzkesseln in das Innengefäß einlaufen und überbraust es mit einer Kochsalzlösung von 10–15° B ϕ . Das Wasserbad wird dann mit einem Holzdeckel zugedeckt und 12–24 Stunden, selten länger, bis 48 Stunden, der Ruhe überlassen. Nach dieser Zeit wird das jetzt „spiegelnde“ Fett abgezogen und entweder in Fässer gefüllt oder zur Krystallisation durch langsame Abkühlung in Krystallisierkammern gebracht.

Krystallisation. Die Krystallisationskammern sind mit Heiz- und Kühlvorrichtung versehen, um in jeder Jahreszeit dieselbe Temperatur von 25–30° einstellen zu können. Der Talg wird in verzinnte Eisenwannen von 20–30 kg Fassungsraum gebracht. Beim Auskrystallisieren wird Krystallisationswärme frei; dies ist bei der Regulierung der Temperatur zu berücksichtigen. Nach 24 bis 36 Stunden ist die Krystallisation beendet, und das Premier jus, das zu dieser Zeit ein Krystallbrei, also eine Mischung von Krystallen und Flüssigkeit ist, wird entweder in Fässer gefüllt, wo es vollständig zu einer krystallinisch-körnigen Masse erstarrt, oder die flüssigen Teile, das Oleomargarin, werden abgesondert (s. u.).

Die Schmelzrückstände werden durch gespannten Dampf weiter entfettet, wobei minderer Speisetalg oder technischer Talg gewonnen wird. Die zurückbleibenden Grieben unterwirft man einer Säureschmelze, oder man preßt sie in eigenen Griebenpressen aus (Bd. V, 385, Abb. 129).

Premier jus hat eine mehr oder weniger gelbe Farbe, Speisetalg meist eine etwas lichtere, sie schmecken und riechen angenehm milde, die besten Sorten beinahe süßlich, schmelzen bei 42–50° und haben ein umso krystallinischeres, griesartiges Gefüge, je langsamer sie erstarrt sind. Da die bei der Herstellung verwendeten Temperaturen nicht hinreichen, um schädliche Keime abzutöten, ist die Verwendung von Fett kranker Tiere ausgeschlossen. Schlechtes Rohmaterial wirkt auf Geruch und Geschmack ein. Auch über offenem Feuer geschmolzenes Fett macht sich durch Geruch und Geschmack (brenzlich, bratend) erkennbar.

Oleomargarin (Margarin, Oleo) ist der durch Auspressen bei niedriger Temperatur gewonnene niedrigerschmelzende Anteil des Feintalgs. Der als Preßrückstand verbleibende höherschmelzende Anteil heißt Rinderstearin, Oleostearin oder Preßtalg.

Gewinnung des Oleomargarins. Das bei 25–35° auskrystallisierte Premier jus wird unter Vermeidung von Abkühlung in Preßtücher geschlagen. Die so entstehenden Pakete (25–35 cm breit, 30–40 cm lang) werden zu 2 oder 4 nebeneinander in die Oleomargarinpresse (Etagenpresse, ähnlich einer Stearinkaltpresse,

s. S. 553 und Bd. V, 453) gepackt. Die einzelnen Lagen sind durch die Preßplatten und die verzinnnten Zwischenbleche voneinander getrennt. Man läßt nur langsam unter Druck gehen, der ganze Preßvorgang dauert einschließlich Beschicken und Entleeren der Presse 1—2 Stunden.

Die Ausbeute an Oleomargarin hängt von dem Gehalt des Rohmaterials an hochschmelzenden Bestandteilen, von der Krystallisationstemperatur, der Beschaffenheit der Krystalle, von der Temperatur und dem Druck beim Abpressen ab. Sie beträgt 50—65 %.

Die rotierende Walzenpresse von G. LÖHR (*D. R. P.* 285 594 [1913]) (Abb. 199)

hat den Zweck, die Trennung von Oleomargarin und Preßtalg kontinuierlich durchzuführen.

Der Krystallbrei wird einem breit umsäumten, durchlässigen Preßtuch 2 zugeführt und zwischen diesem und einem Stahlband 4 ausgepreßt. Das Preßtuch läuft über eine Reihe von federnd gelagerten, ausgekehlten Walzen 1, das Stahlband über eine Reihe festgelagerter Walzen 3, die den ausgekehlten Walzen gegenüberliegen. Die Auskehlungstiefe der Walzen 1 nimmt in der Bewegungsrichtung des Preßtuches ab, so daß die letzte Walze zylindrisch ist. Dadurch nimmt der Druck, den das Premier jus erleidet, während der Bewegung allmählich zu. Das Stahlband legt sich auf die breiten Säume des Preßtuches, so daß die Fettmasse seitlich nicht ausweichen kann. Abstreicher nehmen das Oleomargarin von den Walzen 1, den Preßtalg vom Preßtuch ab. Ersteres fällt in das Sammelbecken 5, letzteres in den Kasten 6.

Über die Erfolge dieser wegen der Art der Wirkungsweise bemerkenswerten Vorrichtung ist noch nichts bekannt.

Oleomargarin ist nach dem Erstarren eine hellgelbe Fettmasse, die bei 30—40° schmilzt und bei 19—27° erstarrt. Es riecht und schmeckt angenehm milde, zerfließt auf der Zunge ziemlich rasch und ohne griesartige Teilchen fühlen zu lassen. Es wird in den Bäckereien, zum größten Teil aber zur Herstellung von Margarine verwendet.

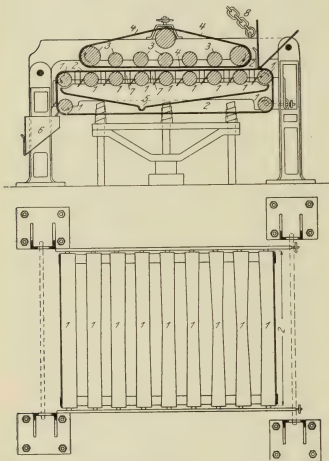


Abb. 199. Rotierende Walzenpresse von G. LÖHR nach *D. R. P.* 285 594.

Der Preßtalg ist weiß bis hellgelb, kommt gewöhnlich in 4—8 mm dicken, scheibenförmigen Bruchstücken in den Handel, schmilzt bei 35—47° und haftet beim Kauen an den Zähnen.

Auch der Preßtalg kann für Speisezwecke verwendet werden (zum „Steifen“ von Schweineschmalz, für Kunstschmalz, für Margarine), der größere Teil aber wandert, wenigstens in Zeiten geringen Fettmangels, in die Stearinfabrikation.

Als Verfälschungsmittel des Rindertalgs und des Oleomargarins kommen andere tierische Fette, Pflanzenfette, (z. B. Baumwollsamöl, Baumwollstearin, Erdnußöl, Cocosfett), auch Paraffin, Konservierungsmittel, Farbstoffe in Betracht.

Hammeltalg (Hammelfett, Schaftalg, Schaffett) ist das aus fettreichen Teilen geschlachteter Schafe ausgeschmolzene Fett (Bd. V, 425). Nach Art des Feintalgs, Oleomargarins und Preßtalgs werden aus ihm auch Hammelfeintalg, Hammeloleomargarin und Hammelpreßtalg gewonnen. Die feineren Sorten sind ein recht gutes Speisefett, die minderen Sorten haben einen nicht jedermann zusagenden eigentüm-

lichen Geruch und Geschmack. Hammeltalg ist etwas härter und heller als Rindstalg. Er kommt öfter mit diesem vermischt in den Handel.

Ziegentalg ist dem Hammeltalg ähnlich. Er zeigt einen mehr oder minder starken „Bockgeruch“.

Pferdefett (Bd. V, 426) hat eine salbenartige Beschaffenheit und ist je nach der Körperstelle, der es entstammt, mehr oder weniger lebhaft gelb gefärbt.

Knochenfett. Aus frischen, geschroteten oder gemahlenden Knochen kann durch einfaches Auskochen oder durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven bei einem Überdruck von 0,5–2,8 *Atm.*, letzterer entsprechend einer Temperatur von 130°, ein Speiseknochenfett gewonnen werden. Es ist leicht gelblich, von angenehmem Geruch und Geschmack und direkt speisefähig.

Gänseeschmalz (Gänsefett) ist das aus fettreichen Teilen (Brust, Leber Schenkel und Eingeweide) geschlachteter Gänse ausgeschmolzene Fett. Es ist je nach der Temperatur halbfüssig bis fest, halbdurchsichtig, körnig, blaßgelb, von angenehmem, mildem Geschmack. Es wird manchmal mit Schweineschmalz, ja sogar mit Pferdefett verfälscht.

Gehärtete Fette (s. Bd. V, 341). Zur Herstellung von Speisefetten aus Ölen durch Behandlung mit Wasserstoff können alle diejenigen Öle herangezogen werden, die an und für sich oder nach entsprechender Reinigung Speiseöle sind, z. B. Rüböl, Sonnenblumenöl, Maisöl u. s. w. Es werden aber auch Trane durch die Härtung (der eine Neutralisation vorausgeht) in genießbares Speisefett verwandelt. Die Wasserstoffanlagerung verwandelt nämlich die Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure in Stearinsäure, die Erucasäure (des Rüböls) in Behensäure bzw. die Glyceride der genannten ungesättigten Säuren in Glyceride der entsprechenden gesättigten Säuren. Sie verwandelt ferner die Clupanodonsäure des Trans und andere darin enthaltene, stark ungesättigte Säuren gleichfalls in die entsprechenden gesättigten Säuren. Diese stark ungesättigten Säuren bzw. ihre Glyceride sind aber die Ursache des eigentümlichen Trangeruchs, u. zw. dadurch, daß sich aus ihnen widerlich riechende Oxydations- und Zersetzungsprodukte unter den gleichen Einflüssen (Licht, Luft u. s. w.) und durch dieselben teilweise noch unbekannten Vorgänge bilden, wie aus den weniger ungesättigten Glyceriden anderer Öle und Fette die Träger des Ranziditätsgeruchs. Gehärteter Tran ist demnach geruchlos, der charakteristische Trangeruch kann auch nicht wieder zurückkehren.

Gehärtete Fette werden nicht für sich allein dem Genuß zugeführt, sondern nur in Mischungen mit Ölen oder weichen Fetten oder als einer der Bestandteile von Margarine. Es ist auf S. 538 schon darauf hingewiesen worden, daß ein zu hoher Schmelzpunkt des Nahrungsfetts die Verdauung verzögert. Der Schmelzpunkt der das gehärtete Fett enthaltenden Mischungen ist dieser Erkenntnis angepaßt.

Da vollständig gehärtete Fette, also solche, in denen sämtliche ungesättigten Glyceride in hochschmelzende, gesättigte verwandelt wurden, gegenüber den natürlichen Speisefetten arm an gemischten Glyceriden sind, der Gehalt an gemischten Glyceriden aber eine Rolle spielt (S. 538) und überdies aus der Mischung eines sehr hoch und eines sehr niedrig schmelzenden Fettes leichter eine Ausscheidung des ersteren erfolgt, wird zweckmäßig der erwünschte Schmelzpunkt dadurch zu erreichen gesucht, daß man die Öle nicht vollständig härtet.

Trane und Fischöle müssen aber zur Verhinderung der Neubildung riechender Bestandteile ziemlich hoch gehärtet werden. Daher hat ELLIS vorgeschlagen, zur Erreichung eines nicht zu hohen Schmelzpunktes die Trane u. dgl. durch Polymerisation in gesättigtere, aber noch flüssige Öle zu verwandeln und diese erst durch Hydrierung zu sättigen (A. P. 1151002 [1913]).

Der Genuß hochgehärteter Fette bringt aber keine Störung im Wohlbefinden hervor. Nicht die Vollständigkeit, nur die Geschwindigkeit der Verdauung wird durch den höheren Schmelzpunkt eines Teiles der Fettmischung beeinflusst. Es ist selbstverständlich, daß zur Härtung für Speisezwecke verdorbene Öle, z. B. Tran, der von bereits in Zersetzung übergegangenen Tierteilen stammt, nicht verwendet werden darf. Aber auch die Transorten, deren Gewinnung einwandfrei ist, werden aus technischen Gründen nur nach weitgehender Reinigung gehärtet. Dies und die hohe Temperatur des Härtungsvorgangs macht die gehärteten Fette einschließlich der Trane zu hygienisch einwandfreien Nahrungsmitteln von guter Haltbarkeit. Man hat, als die ersten gehärteten Fette der Speisefettindustrie angeboten wurden, gegen einen etwaigen Nickelgehalt Bedenken getragen, der durch die Anwendung von Nickelkatalysatoren im Fett zurückbleiben kann. Die Nickelmenge übersteigt jedoch nie 0,1 mg im kg Fett, ist also kleiner als die Menge, die beim Kochen in Nickelgefäßen in das Fett übergeht.

Gehärtete Fette werden zur Herstellung von Margarine und von Kunstschmalz s. d.) verwendet.

In Dänemark wurden 1914–1915 3400 t gehärteter Waltran auf Margarine verarbeitet.

Kuhbutter (Butter)¹ ist das durch schlagende, stoßende oder schüttelnde Bewegung (Buttern) aus dem Rahm der Kuhmilch oder auch unmittelbar aus Kuhmilch abgeschiedene innige Gemisch von MilCHFett und wässriger Milchflüssigkeit, das durch Kneten zu einer gleichmäßigen, zusammenhängenden Masse verarbeitet und von der anhaftenden Buttermilch sowie dem etwa zum Kühlen und Waschen verwendeten Wasser möglichst befreit, vielfach auch mit Kochsalz versetzt ist.

Das Butterfett ist in der Milch der Kühe in Form äußerst feiner, mikroskopisch kleiner Tröpfchen (Milchfettkügelchen) mit dem Wasser und den übrigen Milchbestandteilen emulgiert. Nach SOXHLET enthält 1 l Milch 691–2291 Billionen Fettkügelchen. Diese sind, da ihr Erstarrungspunkt unter der Körpertemperatur der Kuh liegt, in kuhwarmer Milch flüssig. Sie sind es aber auch in der abgekühlten normalen Milch, u. zw. im Zustande der Unterkühlung. Über den Fettgehalt der Milch, ihre übrigen Bestandteile und die Herstellung von Butter, die im wesentlichen eine Überführung der unterkühlten flüssigen Fettkügelchen in den festen Zustand und deren Vereinigung zu größeren Butterklümpchen ist, wurde bereits in Bd. VIII, 115 ausführlich gesprochen.

Butter ist bei gewöhnlicher Temperatur, d. i. etwa zwischen 12 und 20°, halbweich, formbar, streichbar. Sie hat eine weißliche bis tiefgelbe Farbe, zarten Mattglanz und einen eigenartigen erfrischenden Geruch und Geschmack. Auf der Schnittfläche sind manchmal kleine Flüssigkeitströpfchen zu sehen. Bei richtiger Bereitung sind es klare Wassertröpfchen, bei unrichtiger aber Buttermilchtröpfchen. Geruch, Geschmack und Farbe hängen zunächst von der Beschaffenheit der Milch und somit vom Futter ab. Winterbutter ist im allgemeinen, weil viel Stroh dem Futter beigemengt wird, nahezu weiß (Strohbutte). Fütterung mit Kleeheu, Möhren, Grünfutter macht die Butter gelb (Sommerbutter, Maibutter, Grasbutter) und gibt ihr durch die aromatischen Stoffe, die hineingelangen, ein besonderes Aroma. Geruch und Geschmack sind außerdem von der Darstellungsweise abhängig. Süßrahmbutter hat einen milderen, Sauerrahmbutter als Folge der Rahmreifung einen aromatischeren Geschmack und Geruch. Selbstverständlich ist auch die Reinlichkeit bei der Milchgewinnung, das Alter der Butter und eine etwaige Zumischung von Salz auf Geruch bzw.

¹ s. Einleitung zum speziellen Teil auf S. 548.

Geschmack von Einfluß. Eine Zumischung von Salz entspricht der Geschmacksrichtung mancher Gegenden und macht die Butter auch haltbarer. Meist enthält gesalzene Butter bis zu 2 % Kochsalz, Dauerbutter auch mehr. Ein Kochsalzgehalt über 5 % verschlechtert jedoch den Geschmack und beeinträchtigt die Haltbarkeit. Häufig werden der Butter gelbe Farbstoffe zugesetzt, um ihr die Färbung von Sommerbutter zu geben.

Die mittlere Zusammensetzung der Butter ist nach zahlreichen Analysen etwa folgende:

	Wasser	Fett	Casein	Milchzucker	Milchsäure	Salze
Ungesalzene Butter . .	14,0 %	84,4 %	0,8 %	0,5 %	0,1 %	0,2 %
Gesalzene Butter . . .	13,3 %	83,7 %	0,8 %	0,5 %	0,1 %	1,6 %

Die Grenzen für den Gehalt an Wasser sind im allgemeinen 8–16 %, an Fett 82–90 %, an Casein 0,2–4,8 %, an Milchzucker 0,05–1,6 %. Der Gehalt der Butter an Vitamin (s. S. 539) ist sehr schwankend. Für diese Verschiedenheit dürfte, wenn auch nicht als einzige Ursache, die Art, wie die Milchtiere gefüttert werden, in Betracht kommen (STEENBOCK, BOUTWELL und KENT, Journ. Biol. Chem. 35, 517 [1918]).

Laut Bundesratsbeschluß vom 1. Juli 1902 darf gesalzene Butter nicht mehr als 16 % Wasser und nicht weniger als 80 % Fett enthalten, ungesalzene Butter nicht mehr als 18 % Wasser und gleichfalls nicht weniger als 80 % Fett.

Dem auf S. 540 über das Verderben von Speisefetten Gesagten sei hier noch ein sich besonders auf Butter beziehender Nachtrag angefügt. Die Träger des ranzigen Geschmacks der Butter sind hauptsächlich niedere Fettsäuren und gewisse, nach Obst riechende Ester. Das Ranzigwerden der Butter wird nach einer eingehenden Arbeit O. JENSENS (*Z. Unters. N. G.* 6, 376 [1903]) durch die gemeinsame Tätigkeit von aeroben Bakterien und von Schimmelpilzen verursacht. Die Spaltung des Fettes und die Bildung flüchtiger Säuren wird anfangs durch die Bakterien *Bacillus fluorescens liquefaciens* und *Bacillus prodigiosus*, später durch die beiden Schimmelpilze *Oidium lactis* und *Cladosporium butyri* veranlaßt. A. E. SANDELIN hat in Butter überdies nicht weniger als 14 Stämme Hefe nachgewiesen (*Annales academiae scientiarum fennicae*, Serie A XII, Nr. 6). Beim Ranzigwerden erfahren die nichtflüchtigen Fettsäuren eine starke Zunahme, und gleichzeitig bilden sich auch Buttersäureester (Äthyl- und Amylester) und unter Umständen aldehydartige Verbindungen.

Das Talgigwerden entsteht unter Einwirkung des Lichtes. Das Butterfett nimmt weiße Farbe an, die Jodzahl sinkt, flüchtige Fettsäuren werden nur in geringer Menge frei, Buttersäureester bilden sich nicht.

Der Tätigkeit von Mikroorganismen verdankt fleckige, streifige, rote, bittere, saure u. s. w. Butter ihr Entstehen. Andere Fehler der Butter sind: weiche, schmierige Beschaffenheit durch „Überarbeiten“ beim Buttern, durch ungenügendes Kühlen des pasteurisierten Rahmes, durch zu hohe Temperatur beim Buttern, durch eine Reihe von Futtermitteln, demgegenüber zu harte krümlige Beschaffenheit durch gewisse andere Futtermittel, ferner Pasteurisiergeschmack u. s. w.

Um die Butter möglichst lange frisch zu erhalten, empfiehlt sich, von den allgemeinen Maßregeln (Reinlichkeit bei der Erzeugung, Abschluß von Luft und Licht u. s. w.) abgesehen, die Verwendung einer Reinzucht von guten Milchsäurespaltpilzen und ein gründliches Waschen und Auskneten der Butter zur möglichst vollständigen Entfernung der nichtfetten, organischen Bestandteile der Buttermilch, die den schädlichen Bakterien und Pilzen zur Nahrung dienen können.

Butterverfälschungen bestehen darin, daß man den erlaubten Wassergehalt durch Zusatz von Wasser oder durch ungenügendes Auskneten der Buttermilch überschreitet, ferner im Zusatz anderer tierischer oder pflanzlicher Fette oder von Butternachahmungen (Margarine), von Konservierungsmitteln (außer Kochsalz) und von fremden Stoffen, z. B. Kartoffelmehl.

Ziegenbutter, Schafbutter und Büffelbutter sind aus Ziegen-, Schaf- und Büffelmilch nach Art der Butter hergestellte Erzeugnisse.

Butterschmalz (Schmelzbutter, Schmalzbutter, Rindschmalz, Schmalz, ausgelassene Butter) ist das durch Schmelzen von Butter und größtmögliche Trennung des Fettes von den anderen Bestandteilen erhaltene Butterfett.

Butter wird in geeigneten Gefäßen über siedendem Wasser oder mit freiem Feuer ausgeschmolzen. In letzterem Falle ist ein Anbrennen sorgfältig zu verhüten. Nach $1\frac{1}{2}$ –3 Stunden hat sich das Fett vom Wasser und den nichtfetten Bestandteilen der Butter vollkommen geschieden. Wird das Butterschmalz ohne Rühren einer langsamen Abkühlung überlassen, so erhält es ein körnig-krystallinisches, griesartiges Aussehen; durch Rühren wird es gleichförmiger und streichbarer. Die Farbe ist gelblichweiß bis gelb; Geruch und Geschmack sind eigenartig. In der Regel enthält Butterschmalz nicht mehr als 0,5 % nichtfetter Bestandteile (Wasser, Casein, Milchzucker, Salze). Da diese Bestandteile es sind, die die Butter zu einem Nährboden für die Kleinlebewesen machen, ist Butterschmalz dem Verderben weniger ausgesetzt als Butter (man verlangt von bestem Butterschmalz eine Haltbarkeit von 8–9 Monaten). Trotzdem wird es manchmal gesalzen. Man kann auch aus nicht mehr ganz frischer Butter ein gutes Butterschmalz bekommen, da die wenigen Träger eines unangenehmen Geruchs und Geschmacks beim Aufschmelzen über Wasser sich in diesem lösen oder sich verflüchtigen. Es ist demnach die Herstellung von Butterschmalz die einfachste Art der Verbesserung minderwertiger Butter. Butterschmalz wird durch Zusatz anderer Fette verfälscht.

Aufgefrischte Butter (Renovated butter, Prozeßbutter). Die leichtlöslichen, durch den Ranziditätsprozeß oder durch zufällige Verunreinigung in die Butter gelangten geruch- und geschmackverschlechternden Stoffe können auch ohne vorhergehendes Aufschmelzen durch Auswaschen der Butter mit Wasser entfernt werden. Dieses Auswaschen erfolgt entweder dadurch, daß man die Butter in granuliertem Zustande mit fließendem Wasser behandelt oder daß man sie mit kaltem oder besser mit warmem Wasser, doch unterhalb des Schmelzpunktes der Butter, durchknetet. Die Haltbarkeit derart aufgefrischter Butter ist aber nicht von langer Dauer, da nicht alle Geruchsträger beseitigt sind und überdies die schädlichen Keime bei den notwendigen niedrigen Temperaturen nicht abgetötet werden.

Das fabrikmäßige Auffrischen von Butter, dem auch bereits vollkommen ungenießbare Butter unterworfen wird, beginnt stets mit der Herstellung von Butterschmalz auf die angegebene Weise. Das Butterschmalz wird mit Soda entsäuert und nach Entfernung der dabei entstandenen Seife mit Wasserdampf gereinigt, wie das für andere Fette auf S. 545 beschrieben wurde. Die Wiederherstellung von Butter aus diesem reinen Fett gleicht im Prinzip der Herstellung von Margarine aus anderen Fetten. Es erfolgt zunächst eine Emulgierung mit Milch oder Molke, dann ein Abbrausen mit Eiswasser oder ein Buttern und schließlich ein Auskneten. Nach der Emulgierung kann der hierdurch entstandene „Rahm“ auch einer künstlichen Säuerung unterzogen werden. Bei minder verdorbener Butter kann das Neutralisieren und Dämpfen unterbleiben. Die Herstellung von Renovatedbutter wird in Amerika in großem Stile betrieben, hat aber auch in England Eingang gefunden.

Kunstspeisefett (Kunstschmalz, Compound lard, Lard compound) sind diejenigen, dem Schweineschmalz ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht oder nicht ausschließlich aus Schweineschmalz besteht. Man verwendet hellfarbige oder

gebleichte Öle und Fette. Die Zusammensetzung ist sehr verschiedenartig. Häufig ist amerikanisches Kunstschmalz eine Mischung von Baumwollsaatöl und Preßtalg. Außerdem wird Compound lard auch durch Mischung von Baumwollsaamenöl, Sojaöl, Sesamöl, Erdnußöl, Maisöl od. dgl. einerseits, mit gehärtetem Waltran, Preßtalg, Hammeltalg, Premier jus, Baumwollstearin oder Cocosfett andererseits hergestellt. Auch unvermischte, streichbare Cocosbutter (s. daselbst) kommt als Schweinefettersatz, also als Kunstspeisefett, in den Handel. Die Kunstspeisefette sind in ihrer Konsistenz dem Schweinefett ähnlich, Geruch und Geschmack sucht man manchmal durch Zusatz von geröstetem Brot, gerösteten Zwiebeln, Gewürzen u. ä. nachzuahmen. Nach FILBERT (A. P. 929925 und 929926 [1909]) entsteht ein dem Schweine-schmalz ähnliches Fett durch Mischen von Cottonöl und Rindertalg und Erhitzen dieser Mischung mit Schweinegrieben. Der Wassergehalt der Kunstspeisefette beträgt nicht mehr als $\frac{1}{2}\%$.

Gelbgefärbte Fette, aber nur Mischungen, nicht auch gelbgefärbte reine, unvermischte Fette und solche, die einen Zusatz zum Zweck des Schäumens und Bräunens erhalten haben, sind nicht als Kunstspeisefette, sondern als Margarine zu bezeichnen.

Margarine (Kunstbutter, Margarinebutter) bedeutet solche der Butter oder dem Butterschmalz ähnliche Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht oder nicht ausschließlich der Milch entstammt. Die Bezeichnung Margarinebutter, Margarine im engeren Sinne gilt den von dieser Begriffsbestimmung umfaßten butterähnlichen Erzeugnissen.

Die Bestrebungen bei der Erzeugung von Margarine, auch schon die der ersten Versuche des Erfinders der Margarine, MÈGE-MOURIÉS, waren stets darauf gerichtet, ein der Naturbutter möglichst ähnliches Produkt zu erzielen. Diese Ähnlichkeit umfaßt die chemische Zusammensetzung, Farbe und Geruch, Aussehen, Konsistenz und Streichbarkeit und das Verhalten bei der Verwendung, namentlich das Bräunen und Schäumen beim Aufschmelzen.

Die Erzeugung der Margarinebutter zerfällt in folgende Hauptphasen:

- | | |
|----------------------------------|----------------------------------|
| 1. Herstellung der Fettmischung, | 4. Krystallisation der Emulsion, |
| 2. Vorbehandlung der Milch, | 5. Walzen und Kneten, |
| 3. Herstellung der Fettemulsion, | 6. Formgebung. |

Hierzu kommen als Nebenoperationen Maßnahmen zur Hervorhebung des butterähnlichen Geruchs und Geschmacks, zur Hervorbringung des Schäumens und Bräunens, Färbung und Erhöhung der Haltbarkeit.

1. Herstellung der Fettmischung. Man unterscheidet tierische Margarine, deren Fettansatz ausschließlich oder zum überwiegenden Teil aus tierischem Fett besteht, und Pflanzenmargarine mit einem Fettansatz aus ausschließlich pflanzlichen Fetten und Ölen.

Von tierischen Fetten kommen Oleomargarin, Premier jus, Speisetalg, Preßtalg, Schweinefett und gehärteter Tran zur Verwendung, von pflanzlichen Ölen hauptsächlich Baumwollsaatöl, Sesamöl, Erdnußöl, Rüböl, Maisöl, Sonnenblumenöl, von pflanzlichen Fetten Cocosfett, Palmkernöl, Cocos- und Palmkernstearin, Baumwollstearin und die gehärteten Pflanzenfette, wie z. B. gehärtetes Sonnenblumenöl, Maisöl u. s. w. Natürlich unterliegt es keinem Anstand, auch jedes andere Öl oder Fett, das schon an und für sich für Speisezwecke geeignet ist, zur Margarineherstellung heranzuziehen. Es ist nur darauf zu achten, daß die Öle und Fette möglichst wenig Eigengeruch und Eigengeschmack haben, weil diese, dem Buttergeruch und -geschmack unähnlich, in der fertigen Margarinebutter noch stärker hervortreten. Außerdem sollen die zur Margarineherstellung verwendeten Öle und Fette

von bester Qualität sein; mindere Sorten sind schon an und für sich leichter verderblich als gute Sorten; sie sind es durch die Gegenwart von Wasser und organischen Nichtfetten in der Margarinebutter noch viel mehr und drücken dadurch die Haltbarkeit des Fettprodukts herab. Dagegen wird auf klare Beschaffenheit kein Wert gelegt; es können daher beispielsweise stearinreiche Erdnußöle auch unfiltriert zur Verarbeitung kommen.

Die Grundlage der tierischen Margarine bildet Oleomargarin, die der pflanzlichen Cocosfett oder das ihm nahe verwandte Palmkernfett. Ursprünglich nach der Erfindung MÈGE-MOURIÉS gab es nur tierische Margarine, und diese hatte als Fettbestandteil nur Oleomargarin. Die Gesetzgebungen vieler Staaten haben einen Sesamölzusatz von 5 % (Belgien) oder 10 % (Deutschland, Österreich u. s. w.) des Fettansatzes zur Pflicht gemacht, damit durch die leichte Erkennbarkeit des Sesamöls auch die Margarine als solche oder in Mischungen mit Naturbutter leicht erkannt werden kann. Die übrigen 90 oder 95 % des Fettansatzes enthalten je nach der Konsistenz, die man der Margarine geben will, einen größeren Ölzusatz oder einen größeren Zusatz von solchen Fetten, deren Schmelzpunkt auch über dem des Grundfetts, d. i. des Oleomargarins oder des Cocosfetts, liegen kann. Man wird bestrebt sein, im Winter eine weichere, im Sommer eine härtere Margarine zu erzeugen. Bei Festhaltung dieses Zieles wird im übrigen für die Auswahl aus den auf S. 563 genannten Ölen und Fetten die jeweilige Preislage maßgebend sein. Manche Fette haben auch auf die Emulsionsbildung und damit auf den Wassergehalt der Margarine Einfluß. Nach den Untersuchungen K. BRAUERS (*Z. öff. Ch.* 22, Heft 14 [1916]) besitzen gehärtete Fette ein großes Wasserbindungsvermögen.

Es ist erwähnenswert, daß MÈGE-MOURIÉS in dem Bestreben, das Fett in der Margarine möglichst ähnlich dem Fett in der Butter zu machen, anfangs den Talg von Kühen, später erst auch den von Ochsen zur Herstellung des Oleomargarins verwendete. Im Gegensatz dazu glaubt BLOOM, daß ein Speisefett vom Standpunkt der leichten Verdaulichkeit und Resorbierbarkeit umso besser sei, je mehr es sich in seiner Zusammensetzung dem menschlichen Fett nähere. Er hat, da dieses hauptsächlich aus Palmitin, Stearin und Olein besteht, ein Patent (*D. R. P.* 168 925 [1905]) auf Herstellung von Mischungen aus Ölen und Fetten erhalten, die entweder aus diesen 3 Komponenten im richtigen Verhältnis zusammengesetzt sind oder denen der überschüssige Bestandteil entzogen, der fehlende zugesetzt wird. Als Vorzug der Pflanzenmargarine wird hervorgehoben, daß sie infolge ihres Gehaltes an Cocosfett ebenso wie die Butter eine größere Menge Glyceride niederer Fettsäuren besitzt.

Die Schmelzkessel für den Fettansatz, gleichzeitig Temperierkessel, sind doppelwandig aus innen verzinnem Eisenblech hergestellt. Sie fassen 500–3000 l und sind entweder von runder oder 4eckiger Form. Die runden Schmelzkessel können mit Rührwerk versehen sein, die 4eckigen haben abgerundete Kanten, damit die Reinigung leicht vorgenommen werden kann. In dem durch die Doppelwandung gebildeten Hohlraum sind Dampf- und Wasserschlange eingebaut, die eine genaue Temperatureinstellung ermöglichen. Manchmal sind diese Temperierkessel auf eine Brückenwaage gestellt, die auf Schienen fahrbar eingerichtet ist. Sie fassen dann nur kleinere, für je eine Kirnoperation (s. weiter unten) genügende Mengen.

2. Vorbehandlung der Milch. Um der Margarine diejenigen nichtfetten Milchbestandteile einzuverleiben, die der Butter charakteristische Eigenschaften, insbesondere das Aroma, aber auch die Eigenschaft des Bräunens und Schäumens geben,

behandelt man sie mit Milch, u. zw. meist mit Magermilch, die ja alle für diese Zwecke erwünschten Bestandteile der Milch in genügender Menge enthält. Auch Vollmilch, Rahm, ja sogar Buttermilch kommen zur Verwendung. Rahm wird zweckmäßig dem Fettansatz nicht im Kirnapparat zugegeben, sondern erst der bereits gekirnten und gewalzten Margarine, damit die aromabildenden Bestandteile des Rahms nicht ausgewaschen werden. Der Verwendung von Rahm sind durch die Margarinegesetze mancher Staaten Grenzen gesetzt. Dort, wo nicht mehr als 100 Gew.-T. Milch oder die entsprechende Menge Rahm auf 100 Gew.-T. des Fettansatzes zugesetzt werden dürfen, beträgt der Gehalt der Margarine an MilCHFett höchstens 4%. Die Vorbehandlung der Milch gleicht der für die Buttererzeugung; es sei daher auf das in Bd. VIII, 115 und Bd. X, 560 Gesagte hingewiesen. Die Milch kommt, pasteurisiert oder nicht pasteurisiert, in süßem oder saurem Zustande zur Anwendung. Meist wird die Milch zunächst pasteurisiert und dann einer Säuerung mittels Reinkulturen unterzogen (s. S. 561). KNUD ERSLEV, Nimwegen (*D. R. P.* 317331 [1916]), läßt die Milch in Gegenwart von Senföl ev. unter Zusatz von Cholin, Betain oder Lecithin reifen oder säuern. Es soll dabei unter gleichzeitiger Einwirkung von Säure- und von abbauenden Bakterien das typische Butteraroma entstehen.

Andere Zusätze. Margarine, besonders Pflanzenmargarine, wird manchmal auch ohne Milch erzeugt. In diesem Falle wird die Fettmischung anstatt mit Milch mit Wasser emulgiert, und andere Zusätze übernehmen die Aufgaben, die sonst den Milchbestandteilen zufallen. Es kann natürlich auch bei Anwendung von Milch der Wunsch vorliegen, die Wirkungen durch Zusätze zu verstärken. Solche Zusätze sind:

Aromabildner (Geruchs- und Geschmacksbildner), Emulsionsbildner und Stoffe, die Bräunen und Schäumen beim Erhitzen hervorrufen. Außerdem werden der Margarine Farbstoffe, Konservierungsmittel und Erkennungsmittel zugesetzt. Diese Stoffe werden entweder beim Kirnen oder erst in einem späteren Stadium zugegeben, letzteres besonders dann, wenn zu befürchten ist, daß durch das der Kirnoperation folgende direkte Kühlen der Emulsion mit Wasser die zugesetzten Stoffe infolge ihrer Wasserlöslichkeit wieder ausgewaschen oder beim Auswalzen mit dem überschüssigen Wasser weggeführt werden.

Aromaerzeugende Zusätze. Die wichtigsten Aromabildner sind die durch die Vorbehandlung der Milch entstandene Bakterienflora bzw. deren Stoffwechselprodukte und die in der Milch bereits von der Fütterung her enthaltenen aromatischen Stoffe. In der fertigen Margarine schreitet die Entwicklung der Bakterien, sowohl die der aromabildenden wie die der schädlichen, fort. Um diesem Übelstande auszuweichen, bringt LE CLAIRE (*D. R. P.* 300221 [1914], 300222 [1915], 322919 [1916]) die gewünschte Gärung der Milch bis nahe zu ihrem Höhepunkt, d. h. zur besten Entwicklung der Duft- und Geschmacksstoffe, so daß eine weitere Gärung in der fertigen Margarine nicht mehr notwendig ist, und hemmt die unerwünschte Gärung durch Zusatz von erheblichen Mengen (mehr als $\frac{1}{2}\%$) der Alkali- oder Erdalkalisalze niederer Fettsäuren oder Oxyfettsäuren, u. zw. in erster Linie der Milchsäure, aber auch anderer Säuren, z. B. der Ameisensäure oder der Propionsäure. Diese Salze sollen gleichzeitig dazu dienen, das flüchtige Aroma zu fixieren. Die Zugabe von 0,5–3% höherer Fettsäuren (Palmitin-, Stearin-, Ölsäure) hat gleichfalls die Fixierung des Aromas und die Unterdrückung der Weiterentwicklung der schädlichen Bakterien zum Ziel, ermöglicht aber dabei noch die langsame Weiterentwicklung der aromabildenden Bakterien (LE CLAIRE, *D. R. P.* 298712 [1915]).

Da durch das Pasteurisieren alle Keime zerstört, aber durch den nachherigen Zusatz von Reinkulturen größtenteils nur die säurebildenden, nicht aber die übrigen, aromabildenden Keime ersetzt werden, setzt man häufig, auch wenn die Margarine mit Milch erzeugt wird, aromatische Stoffe zu. Man hat vorgeschlagen, um das aus dem Futter stammende Aroma der Milch zu ersetzen, Cumarin als einen in manchen Wiesenkräutern und in frischgemähtem Heu vorkommenden Riechstoff zuzugeben (s. Riechstoffe, Bd. IX, 602) oder Melilotol, das riechende Prinzip des Steinklees, doch beides ohne besonderen Erfolg. Es kann auch eine direkte Extraktion dieser Duftstoffe aus Heu oder Klee durch das zu aromatisierende Öl erfolgen (SULZBERGER, A. P. 1140629 [1911]).

Andere aromatische Zusätze entsprechen den durch die Tätigkeit der Bakterien in der Milch und der Margarine entstehenden Geruchs- und Geschmacksträgern. Es sind dies flüchtige Säuren (Propion-, Butter-, Capronsäure), Aldehyde und insbesondere Ester der flüchtigen Säuren (Margol).

Emulsionsbildner und Stoffe, die das Bräunen und Schäumen der Margarine beim Erhitzen bewirken. Wenn auch eine Reihe von Erklärungen für die Bildung von Emulsionen einerseits, das Schäumen und Bräunen andererseits vorliegt, so ist doch die Ursache dieser Erscheinungen nicht endgültig festgelegt. Meist werden sie durch dieselben Stoffe verursacht. Das Ziel, eine der Butter nicht nur im Aussehen, sondern auch im Verhalten ähnliche Margarine zu bekommen, war besonders bezüglich des Schäumens schwer zu erreichen. Die Butter zeigt beim Erhitzen unter Bräunen einen kleinblasigen, ruhig zergehenden Schaum im Gegensatz zu den größeren Schaumblasen schlecht hergestellter Margarine, die spritzend platzen. Die Bestandteile der Butter, die ihr diese Eigenschaft verleihen, sind in der Milch, als dem einzigen Ausgangsmaterial für Butter, enthalten. Sie kommen durch die Milch auch in die Margarine, soweit diese damit hergestellt wird. Wenn man die Wirkung verstärken oder die Margarine ohne Zugabe von Milch herstellen will, setzt man gewöhnlich, u. zw. wegen der Emulsionsbildung, meist schon in der Kirnmaschine Eigelb und Stärkesirup (Glucose) zu (L. BERNIGAU, D. R. P. 97057 [1896]). Das Eigelb, oder vielmehr Bestandteile desselben, und der Sirup sind sowohl eine Ursache der Emulsionsbildung, wie auch, beim Erhitzen, des Bräunens und Schäumens. Gleichzeitig tritt beim Erhitzen durch die teilweise Zersetzung dieser Stoffe der bekannte Bratengeruch auf. POLLATSCHEK (*Seifens.* 30, 498 [1903]) und FRESENIUS (D. R. P. 142397 [1902]) haben das im Eigelb enthaltene Lecithin als dessen wirksamen Bestandteil bezeichnet, das, wenn auch in geringem Maße, ja auch in der Milch enthalten ist. Sie haben daher aus Eigelb oder Gehirn gewonnenes reines Lecithin an Stelle des Eigelbs gesetzt. Die von der Salbenherstellung bekannte emulgierende Wirkung des Cholesterins, gleichfalls eines Bestandteils des Eigelbs, und des Oxycholesterins bringt SCHLINCK (D. R. P. 305220 [1913]) zur Bildung haltbarer Emulsionen zur Anwendung. Zunächst erzeugt er auf diese Weise wohl nur künstliche Milch; diese aber soll dann bei der Margarineherstellung die natürliche Milch ersetzen. Auch LIFSCHÜTZ (D. R. P. 225644 [1908]) verwendet oxycholesterinhaltige Stoffe, die er bei der Verseifung des Wollfetts, aber auch aus Gehirn, Blut, Knochen u. s. w. erhält. Der Zweck des Oxycholesterinzusatzes soll allerdings in diesem Falle die Erhöhung der Verdaulichkeit sein. F. RATH (D. R. P. 298688 [1912]) bringt flüssiges Hühnereiweiß mit Hilfe von phosphorsauren Salzen in die Margarine. Hierdurch soll die Margarine überdies dieselbe Konsistenz und die gleiche Schmierfähigkeit wie Naturbutter erhalten. Man kann natürlich auch das ganze Hühnerei verwenden.

Die Emulgierbarkeit des Fettes mit der Milch wird auch durch das Casein bewirkt. Es sei erwähnt, daß die Eigenschaft des Caseins, die Emulgierbarkeit des Fettes zu erhöhen, von Fälschern benutzt wurde, um Butter möglichst viel Wasser einverleiben zu können. Nach P. RUSHEN, London, und JURGENS, Oss, (*E. P.* 129 165 [1918]) wird ein Methyl- oder Äthylalkoholauszug aus Casein als Emulgiermittel benutzt. Hier ist es aber das neben Fett erhaltene Lecithin, das die Emulgierung bewirkt.

Farbstoffe. Nicht künstlich gefärbte Margarine ist fast weiß. Um ihr die Farbe der Butter zu geben, werden dem Kirnansatz gelbe oder orange fettlösliche Farbstoffe zugesetzt. Von solchen Farbstoffen fordert man, daß sie geruch- und geschmacklos, für die Gesundheit unschädlich und wasserunlöslich sind. Letzteres deshalb, damit die etwa beim Gebrauch der Margarine austretenden Wassertröpfchen farblos bleiben. Man verwendet Anilinfarbstoffe und pflanzliche Farbstoffe, wie z. B. Gelbholz, Curcuma, Orleans (auch Anatto genannt, von *Bixa orellana*), Mohrrübensaft (das Carotin ist mit dem Farbstoff der Naturbutter identisch). Wegen ihres Geruchs sind Safran und Saflor nicht geeignet.

Man stellt sich zunächst eine *konz.* Farblösung durch Auflösung des Farbstoffs in Baumwollsaamen-, Sesam- oder Rüböl her und setzt diese Lösung der Kirmmasse zu.

Konservierungsmittel. Von den zahlreichen Konservierungsmitteln sind in Deutschland nur Kochsalz und Salpeter ausdrücklich erlaubt. Der letztere kommt für Margarine wohl kaum zur Anwendung. Verboten sind Ameisensäure, Borsäure, Fluorwasserstoffsäure, Salicylsäure, schweflige Säure, Salze oder Verbindungen dieser Säuren, unterschweflige Salze (Thiosulfate), Formaldehyd oder solche Stoffe, die bei ihrer Verwendung Formaldehyd abgeben. Die Frage der Zulassung begrenzter Mengen von Benzoesäure und deren Salzen ist noch nicht endgültig erledigt. Salz wird gewöhnlich in einer Menge von 2 % zugesetzt. Bedient man sich daneben auch noch der Benzoesäure oder des Natriumbenzoats, so genügen von ersterer schon 0,075 %, von letzterem 0,05 %, wobei dieses wegen seiner Wasserlöslichkeit vorteilhafter ist. Der Zusatz der Konservierungsmittel erfolgt auf dem Tellerknetter. Der GESELLSCHAFT FÜR STERILISATION, Berlin, wurde das Konservieren der Margarine mit Jod oder Brom patentiert (*D. R. P.* 275 871). Das Ölgemisch und die wässrige Flüssigkeit (Magermilch) werden jede für sich mit 0,01 % Halogen versetzt, ersteres direkt, letzteres durch eine Lösung in Alkohol. Auch auf der Walzmaschine oder auf dem Knetter kann noch Jod, in Alkohol gelöst, zugegeben werden.

Erkennungsmittel. An Stelle des Sesamöls (s. S. 550) wurde zur Zeit, wo dieses nicht zu beschaffen war, die Verwendung von 0,2—0,3 % Kartoffelmehl als Erkennungsmittel der Margarine gestattet. Auch Phenolphthalein wurde für diesen Zweck vorgeschlagen.

3. Die Herstellung der Fettemulsion. Die Herstellung der Emulsion aus Fett und Milch oder Wasser erfolgt durch kräftiges Durcheinandermischen bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Fettansatzes. Sie wird als Kirnproß, Kirnen, bezeichnet. Im Gegensatz zum Butterungsproß wird nicht eine Vereinigung der kleinen Fetteilchen zu größeren Klumpen, sondern eine Zerteilung der aufgeschmolzenen Fettmassen zu kleinen Fetttröpfchen verursacht.

Beispiele für Kirmmischungen (nach HEFTER):

Für feinste Margarinesorten	In den Sommermonaten	In den Wintermonaten	Für Sekunda-Margarinebutter	In den Sommermonaten	In den Wintermonaten
Milch	500,00 l	500,00 l	Milch	300,00 l	300,00 l
Oleomargarin	500,00 kg	500,00 kg	Oleomargarin	280,00 kg	280,00 kg
Premier jus	25,00 "	—	Premier jus	150,00 "	80,00 "
Sesamöl	50,00 "	70,00 "	Cottonöl	50,00 "	130,00 "
Butterfarbe	0,40 "	0,40 "	Sesamöl	50,00 "	50,00 "
			Butterfarbe	0,60 "	0,60 "

Für Pflanzenmargarine kann man beispielsweise in diesen Mischungen das Oleomargarin durch Cocosfett, das Premier jus durch Cottonstearin ersetzen.

Man bedient sich zu dieser bis zur Emulsionsbildung führenden innigen Durchmischung der Milch bzw. des Wassers mit den aufgeschmolzenen Fetten meist einfach gebauter, intermittierend arbeitender Kirnmaschinen (Abb. 200), in denen 250–2500 kg Emulsion hergestellt werden können. Dies sind innen gut verzinnte Kessel mit Doppelmantel und einem kräftigen Rührwerk (Schlägerwerk), das meist von oben, manchmal auch von unten angetrieben wird und so geformt ist, daß die Rührbewegung an jede Stelle der Innenwandung heranreicht. Der Riemenausrücker für das Schlägerwerk wird durch Schraubenspindel und Handrad bewegt und ermöglicht ein vorsichtiges Anlaufenlassen der Maschine. Der Boden ist mit starkem Gefälle nach dem Auslauf zu versehen. In dem Doppelmantel ist die Temperievor-

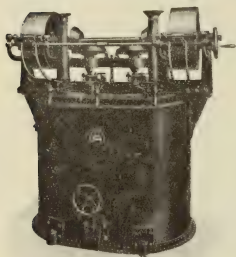


Abb. 200. Astra-Kirnmaschine mit oberem Antrieb der BERGEDORFER EISENWERK A.-G., Bergedorf.

richtung angebracht, die aus einer Dampfschlange und einem Wasserverteilungsrohr besteht. Außerdem sind nach außen ein Überlauf- und ein Leerlaufstutzen für den Doppelmantel angebracht. An beiden Seiten befinden sich Deckelöffnungen, die mittels ausschwenkbarer Verschlüsse völlig dicht verschließbar sind. Zur Entlüftung dienen 2 weite Entlüftungsrohre. Zur Beobachtung der Kirnung ist am Deckel ein Schauglas angebracht, außerdem eine Füllschraube zum etwaigen Nachfüllen von Butterfarbe oder anderen Zusätzen. Die Entleerung der Maschine geschieht durch einen Schieber, der mit einem Handrad bewegt werden kann. Der Kirnprozeß beginnt gewöhnlich bei einer höheren Temperatur (etwa 45°). Während des Rührens läßt man durch den Doppelmantel kaltes Wasser laufen und kühlt auf etwa 25° herab. Die Kirnoperation dauert ungefähr 45 Minuten. Nach dieser Zeit ist das Aussehen der Kirnmasse schlagsahneähnlich.

Verbesserungen der intermittierend arbeitenden Kirne zielen insbesondere auf eine Ausgestaltung des Rührwerkes als der eigentlichen Emulgierungsvorrichtung hin. W. FETTE (*D. R. P.* 219 973 [1909]) gibt der Rührvorrichtung die Form von vertikalen, gelochten, wechselweise mit Rechts- und Linksgewindengang versehenen Mischschnecken, die sich um die eigene Achse und um eine gemeinsame Achse drehen, so daß sie in dem zylinderförmigen Behälter umlaufen.

Für die Herstellung einer Emulsion in ununterbrochener Arbeit gibt es Vorrichtungen verschiedener Konstruktion. In den Apparaten der einen Art, im Prinzip den Kirnen am ähnlichsten, läßt man die beiden Flüssigkeiten durch ein vertikales oder horizontales Gefäß laufen und auf dem Wege so kräftig rühren, daß beim Austritt am anderen Ende des Gefäßes die Emulsion fertig ist.

In der Emulgiervorrichtung (Abb. 201) der SILKEBORGER MASCHINENFABRIK ZEUTHEN & LARSEN, Silkeborg (*D. R. P.* 300 835 [1914]) wird die Wirkung des Rührwerkes durch feststehende Widerstandskörper erhöht.

Sie besteht aus einem Mantel 5 zum Kühlen und Wärmen, einem inneren Behälter 6, einem Rührwerk auf einer wagrechten Welle 7 mit Scheiben 8. Diese Scheiben sind mit radialen Schlitzten versehen und wechseln mit am Gehäuse 6 fest angebrachten Widerstandskörpern ab, die entweder als Räder mit Speichen 10 oder als durchlöchernte Scheiben 9 ausgeführt sind. 13 ist das Zufluß-, 14 das Abflußrohr. Die beweglichen Scheiben und die festen Widerstandskörper sind in der Weise mit Schlitzten, Speichen und Löchern versehen, daß sich der freie Durchgangsquerschnitt in der Hauptbewegungsrichtung der Flüssigkeiten vermindert. Diese Anordnung bringt eine sehr feine Emulgierung mit sich.

In einer Reihe anderer Apparate wird die feine Zerteilung der Flüssigkeitströpfchen und die Emulgierung dadurch bewirkt, daß die Flüssigkeiten gezwungen werden, unter Druck, hervorgerufen durch Zentrifugalkräfte, feine Spaltöffnungen zu durchlaufen. Man unterscheidet Homogenisiermaschinen, die die Arbeit eines vorgeschalteten Mischapparats, z. B. einer Kirne, nur noch vollenden, und die eigentlichen Emulgiervorrichtungen, in die die beiden zu emulgierenden Flüssigkeiten, also Milch und Fettmischung, noch getrennt einlaufen. Oft ist bei diesen die Einrichtung so getroffen, daß die Fettmischung der Milch nicht sofort in dem endgültigen Mischungsverhältnis, sondern während des Durchgangs durch den wirksamen Teil des Apparats nach und nach zugesetzt wird, so daß eine Anreicherung stattfindet.

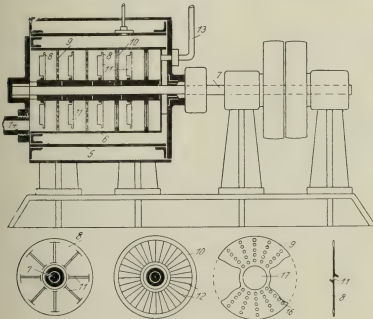


Abb. 201. Emulgiervorrichtung der SILKEBORGER MASCHINENFABRIK ZEUTHEN & LARSEN, Silkeborg.

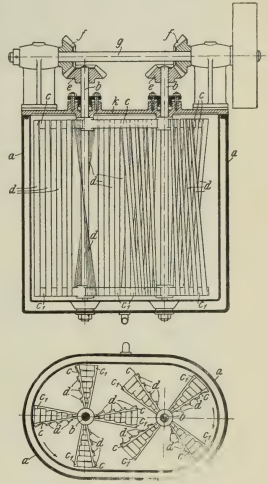


Abb. 202. Kirne nach SCHRÖDER, Lübeck.

SCHRÖDER, BERBERICH & Co., Lübeck (*D. R. P.* 185 786 [1905]), haben eine schnellaufende Kirne mit einer Homogenisiermaschine zusammengestellt (Abb. 202).

Die Kirne zeichnet sich durch die Form der Rührflügel aus. Diese bestehen aus je 2 Kreuzen c und c_1 , von denen das obere c gegen das untere c_1 so versetzt ist, daß es ihm in der Drehrichtung etwas vorausliegt. Die oberen Kreuze sind mit den unteren durch Leisten d verbunden. Hierdurch werden Schraubenflächen gebildet, die bei der Drehung der Wellen b in entgegengesetztem Sinn ineinanderschlagen und die Mischung abwärts drücken.

Fett und Milch treten oben gleichzeitig ein, werden von den schnell rotierenden Flügeln des Rührwerks sofort mitgenommen, herumgeschleudert und fein zerstäubt. Bei genügender Höhe der Kirne — es können auch mehrere gemeinsam arbeitende Kirnen übereinandergestellt sein — ist das unten abfließende Gemisch schon ziemlich weitgehend emulgiert, passiert aber nun noch eine Homogenisiermaschine (Abb. 203), die eine hochgradige Feinheit der Emulsion hervorbringt (*D. R. P.* 204 062 [1907]).

In einem Gehäuse a schleift ein Körper b mit seinem ringförmigen Rande c auf der entsprechenden Ringfläche d . Der Körper b ist auf der Welle e befestigt, die in rasche Umdrehungen gebracht werden kann. In dem von den Ringflächen c und d eingeschlossenen kreisförmigen Raum liegt eine turbinenartig wirkende Scheibe f (Abb. 203 b), die an b befestigt ist. Die bei g einretende Flüssigkeit gelangt in die turbinenartige Vorrichtung und muß in dieser in radialer Richtung nach außen fließen. Die sich rasch drehende Turbine saugt ihrerseits die von g kommende Flüssigkeit an, vermischt sie und preßt sie unter erhöhtem Druck zwischen den beiden Ringflächen c und d hindurch. Von hier gelangt sie in das Gehäuse a , von wo sie durch einen seitlichen Rohrstutzen abgeleitet wird.

Die ALTONAER MARGARINWERKE MOHR & CO., G. M. B. H., Altona-Ottensen (Ö. P. 45197 [1910]), fügen 2 solche Apparate wie Spiegelbilder aneinander, so daß

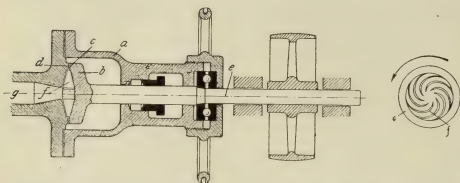


Abb. 203 a und b. Schnitt durch die Homogenisiermaschine von SCHRÖDER, Lübeck.

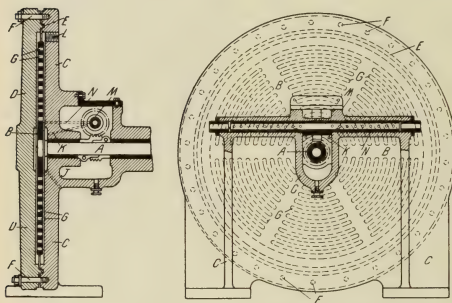


Abb. 204. Emulgiervorrichtung der BLICHFELDT-FLAKES A.-G., Kopenhagen.

keiten, z. B. die Milch, wird durch *A* der Scheibe zugeführt und ist gezwungen, den schmalen Zwischenraum zwischen *B* und *C*, *B* und *D* von der Mitte der Scheibe gegen deren Peripherie zu durchlaufen. Damit dies auf beiden Seiten der drehbaren Scheibe geschieht und dadurch auch ein einseitiger Druck auf die Scheibe vermieden wird, ist diese entweder mit Schlitzern *G* versehen, oder die Zuführung, auch die noch zu beschreibende des Fettes, geschieht beiderseitig. Die Zuführung des Fettes erfolgt durch das Rohr *M*, von der ungefähren Länge des Scheibendurchmessers, das in seiner Längsrichtung den Kanälen *N* entsprechende Öffnungen hat. Es wird von der Welle *A* aus durch Schnecke und Schneckenrad gedreht. Dies hat zur Folge, daß seine Öffnungen nur zeitweise mit den Kanälen *N* in Verbindung stehen, wodurch die Zufuhr des Fettes in regelmäßigen Zeitabschnitten unterbrochen wird. Eine weitere Eigentümlichkeit dieses Emulsors ist, wie sich aus der Abb. 204 b ergibt, die, daß die Anreicherung der Emulsion mit Fett auf dem Wege des Eintritts bei *A* bis zum Austritt bei *L* allmählich erfolgt.

Bei anderen Emulgiervorrichtungen sind mehrere Emulgierelemente unmittelbar hintereinander geschaltet. Die unfertige Emulsion tritt sofort, nachdem sie die feine Spaltöffnung des einen Elements verlassen hat, in das nächste Element (bestehend aus beweglichem und feststehendem Teil) ein. Diese Einrichtung ist demnach eine Vereinigung des Prinzips, wie es beispielsweise in der SCHRÖDERschen Homogenisiermaschine vorliegt, mit dem der Emulgiervorrichtung nach Art der der SILKEBORGER MASCHINENFABRIK (z. B. Apparat der BLICHFELDT-FLAKES A.-G., Ung. P. 63313).

4. Krystallisation der Fetteulsion. Die durch die beschriebenen Apparate erzeugte Fetteulsion enthält das Fett in flüssiger Form. Die nächstfolgende Maß-

der Antrieb der gemeinsamen Welle *e* zwischen ihnen in der Mitte dieser Welle liegt. Durch diese Anordnung wird der axiale Druck auf die Welle aufgehoben und der Kraftverbrauch verringert, da nur der Druck der eigentlichen Reibflächen zu überwinden ist.

In der Emulgiervorrichtung der BLICHFELDT-FLAKES A.-G., Kopenhagen (D. R. P. 307 845) (Abb. 204), wird die feine Verteilung wie bei den beschriebenen Homogenisierapparaten dadurch bewirkt, daß die Flüssigkeiten einen engen Spalt durchlaufen müssen.

Eine Scheibe *B* dreht sich in dem Gehäuse *C D* mittels der hohlen Welle *A*. Die eine der beiden zu emulgierenden Flüssig-

nahme, das Fett in feste Form überzuführen, entspricht dem eigentlichen Butterungsprozeß bei der Buttergewinnung. Während die in den Butterungsprozeß eintretenden Fetteilchen flüssig sind, weil sie sich im Zustande der Unterkühlung befinden, ist in der Margarineemulsion das emulgierte Fett deshalb flüssig, weil die Temperatur noch über seinem normalen Erstarrungspunkt liegt.

Das Buttern zwecks Herstellung von Butter aus Milch oder Rahm schließt aber noch einen zweiten Vorgang in sich ein. Milch und Rahm sind Emulsionen von Fett in Wasser, Butter ist eine Emulsion von Wasser in Fett. Der Übergang von der einen in die andere Form ist gleichfalls Zweck des Butterns. Auch die Margarine ist eine Emulsion von Wasser in Fett. Sollte die Emulsion, wie sie aus den Kirnen und anderen Emulgierapparaten kommt, noch nicht diese Form haben — es ist dies noch nicht klargestellt und muß keinesfalls für alle angeführten Apparate und für jeden Kirnansatz der Fall sein —, so wird auch bei dem Abkühlungsprozeß gleichzeitig die Wasser-in-Fett-Emulsion aus der Fett-in-Wasser-Emulsion gebildet.

Die Abkühlung zum Zweck des Krystallisierens kann auf dreierlei Weise geschehen:

a) durch Schlagen, Stoßen oder Schütteln unter Kühlung, ein Vorgang, der dem „Buttern“ sehr nahekommt; b) durch direkte Berührung mit einem Kühlmittel, z. B. Eiswasser; c) durch Auftragen auf Kühlflächen.

Zu a. Es lag nahe, das „Buttern“ und das Butterfaß in die Margarinefabrikation zu übertragen. Im Großbetriebe konnten jedoch diese verhältnismäßig einfachen Apparate keinen Eingang finden. RYDBERG (*Dän. P.* 22827 [1918]) verlegt die Erwärmung und Kühlung, die bei der Kirne durch den Doppelmantel erfolgt, in das Rührwerk selbst, das in Form hohler Knetwalzen ausgebildet ist, so daß nach Herstellung der Emulsion durch dasselbe Rührwerk auch das Buttern bzw. Krystallisieren und nach dem Festwerden gleichfalls durch dieses Rührwerk das Kneten im selben Apparat erfolgen kann. Der Apparat ist ein um eine horizontale Achse drehbarer Zylinder. Da aber Dampf und Kühlflüssigkeit bei dieser Anordnung in bewegliche Teile geleitet wird, ist die Abdichtung dieser Teile kompliziert, was die Reinhaltung, ein wichtiges Erfordernis jeder Margarineapparatur, erschwert.

Zu b. Eine der häufigsten Kühlmethoden ist die, daß man die Emulsion durch eine schräg gestellte Holzrinne abfließen läßt und ihr durch eine Strahlen- oder Schlitzbrause mit einem Druck von 1,5–5 *Atm.* einen kräftigen Strom Eiswasser entgegenspritzt. Hierbei erstarrt die Emulsion zu einer krümligen Masse. Ein Übelstand dieser Methode ist, daß manche wertvollen Milchbestandteile, besonders Aromastoffe, durch das Eiswasser ausgewaschen werden. Man setzt daher solche Stoffe noch nachträglich zu.

Nach anderen Methoden wird nicht mit Eiswasser, sondern mit gekühlter Vollmilch, gekühlter Magermilch oder mit kalter komprimierter Luft gearbeitet.

Hierher gehört auch das Verfahren von KNUD ERSLEV, Nymwegen, Holland (*A. P.* 1147626 [1915], *D. R. P.* 289262 [1913]), nach dem die Margarineemulsion mittels Streudüsen in Nebelform innerhalb eines Raumes zerstäubt wird, in dem sich kalte Luft oder andere indifferente, kalte Gase befinden.

Zu c. Kühlapparat nach SCHOU (*D. R. P.* 197004 [1906]) (Abb. 205). Die Emulsion fließt zwischen 2 sich gegeneinander in entgegengesetzter Richtung drehende, gekühlte Walzen und wird in erstarrtem Zustande durch Messer abgenommen. Die Dicke der aufgetragenen Emulsionsschicht wird durch den geringsten

Abstand der Walzen voneinander und durch die Temperatur des durch die hohlen Walzen durchgehenden Kühlmittels bestimmt und übersteigt nicht 1–1,5 mm. Das Erstarren erfolgt in dieser gleichmäßig dünnen Schicht augenblicklich und durch die ganze Dicke der Schicht.

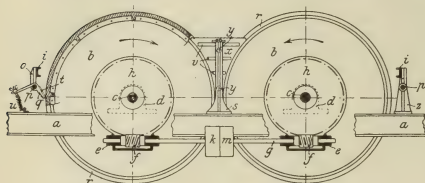


Abb. 205. Kühlapparat nach SCHOU aus HEFTER.

ausgerüstet sein können, um an Kühlflüssigkeit zu sparen. Nachdem die Walzen in Umdrehung versetzt wurden, läßt man die aus den Kirnen kommende Emulsion in den Raum zwischen den Walzen strömen. Die von den Walzen mitgenommene Schicht verteilt sich gleichmäßig, wird sofort abgekühlt und zur Krystallisation gebracht. Wenn die Schichten die Messer *t* erreichen, werden sie abgeschält.

Diese Art der Kühlung ist in ihren Einzelheiten mit der Zeit noch ausgebildet worden. Zunächst wurde die Art der Zuführung der Emulsion geändert.

Eine Zuführungsvorrichtung der FLAKES LIMITED, London (D.R.P. 228 743 [1909]) (Abb. 206), ist ein nach unten spitz zulaufender Trog *b*, dessen Wände von 2 flachen Hohlkörpern *c* aus Metall gebildet werden. Diese Hohlkörper werden von heißem Wasser durchflossen, das durch die durchlöchernten Röhren *e* ein- und durch die gleichfalls durchlöchernten Röhren *f* austritt. Die Hohlwände *c* sind an den Enden durch 3eckige Platten *g* miteinander verbunden, so daß eine geschlossene

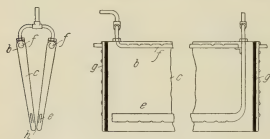


Abb. 206. Zuführungsvorrichtung der FLAKES LIMITED, London.

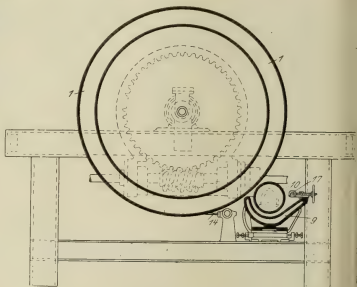


Abb. 207. Speisewalze von ANT. JURGENS.

Rinne entsteht. Die unteren Längskanten bilden einen Spalt *h*, durch den die Emulsion an die Kühlwalzen oberhalb ihrer engsten Stelle herantritt. Da durch diese Einrichtung die Emulsion in ihrem heißesten Zustande plötzlich auf tiefe Temperatur abgekühlt wird, findet eine sehr feine Krystallbildung statt.

E. WEBER, Liel, und H. SCHLINCK & CIE. führen die nahe bis zum Erstarrungspunkt abgekühlte Emulsion unter Druck bzw. durch Streudüsen den Kühlflächen zu. Hier entstehen die feinen Krystalle durch das sofortige Erstarren der staubförmigen Tröpfchen.

Außer den Zweiwalzenapparaten sind auch aus einer Kühlwalze bestehende Vorrichtungen in Gebrauch. Schon im Jahre 1892 hat MÖLLINGER dadurch die Emulsion auf eine Kühltrommel aufgetragen, daß er diese während ihrer Drehung mit einem kleinen Teil ihrer Oberfläche durch eine mit der flüssigen Emulsion gefüllte Schale tauchen ließ. Das aufgenommene Fett wurde nach einer ungefähr $\frac{3}{4}$ -Drehung der Trommel durch ein Messer abgestreift.

Die Unregelmäßigkeit der Schichtendicke und dadurch des Erstarrens wird durch die Speisewalze von ANT. JURGENS, VEREENIGDE FABRIEKEN, OSS (Holland) (*D. R. P.* 293369 [1914]) (Abb. 207), in glücklicher Weise vermieden.

Die Zubringung der Emulsion auf die Kühlfläche findet durch eine angewärmte Speisewalze 10 statt, die sich in gleichem Sinn wie die Kühlwalze 1 dreht. Sie entnimmt die Emulsion dem gleichfalls anwärmbaren Vorratsbehälter 9. Durch die Möglichkeit, anzuwärmen, ist ein vorzeitiges Kühlen vermieden. An die Kühlwalze ist sie so nahe als möglich gebracht, doch ohne sie zu berühren. Durch diese Distanz, durch die Einstellung des Abstreifers 17 der Verteilungswalze und durch das Verhältnis der Bewegungsschnelligkeit von Verteilungs- und Kühlfläche wird die Schichtendicke bestimmt; denn je schneller sich die Verteilungsfläche im Verhältnis zur Kühlfläche dreht, desto stärker ist die aufgetragene Schicht. Die Abkühlung beginnt nach der Auftragung der Masse und setzt sich während des ganzen Umlaufs der großen Walze fort, bis das Abstreichmesser 14 der großen Walze erreicht ist, das die abgekühlte Masse abschabt.

Die Emulsion wird auf den Kühlflächen weiter abgekühlt, wozu eine Temperatur von 17° genügen würde. Man kühlt auf 8–10° ab, wodurch man eine plötzliche, ganz feine Krystallisation erzwingt, und erwärmt nachher erst wieder auf 17°. Die Margarine erhält hierdurch die glatte, plastische, geschmeidige Beschaffenheit, auf die Wert gelegt wird (SCHOU, *Ö. P.* 66199 [1918]; BORGES, *E. P.* 13563 [1915]).

Das *D. R. P.* 228329 [1908] der ALTONAER MARGARINERWERKE G. M. B. H., Altona-Ottensen, gibt der Kühlfläche die Form eines rotierenden Tisches.

5. Walzen und Kneten. Die erstarrte Fettemulsion fällt in fahrbare hölzerne Behälter (Krystallisationswagen, Walzwagen, Abb. 208), die zum Zweck des Wasserabflusses einen gewölbten Boden haben. Die Wasserabflußrinne ist verdeckt und mit herausziehbaren Sieben versehen.



Abb. 208. Walzwagen in Verbindung mit einer Walzmaschine der BERGEDORFER EISENWERK A.-G., Bergedorf.

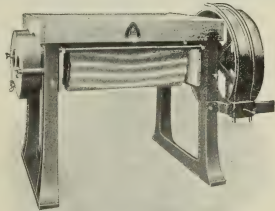


Abb. 209. Astra-Riffel-Walzmaschine der BERGEDORFER EISENWERK A.-G., Bergedorf.

Um der meist krümligen Masse eine gleichmäßige plastische Form zu geben und um das überschüssige Wasser (Milchserum) zu entfernen, wird die Masse nun einem Walz- und Knetprozeß unterworfen. Die Entfernung des überschüssigen Wassers muß erfolgen, weil ein größerer Wassergehalt die Haltbarkeit beeinträchtigt und außerdem der Wassergehalt gesetzlich beschränkt ist. Mehrere der früher genannten Zusätze, namentlich Salz und Konservierungsmittel, werden während des Walzens und Knetens zugesetzt. Das Walzen geschieht auf sog. Riffel-Walzmaschinen (Abb. 209); diese besitzen in ihrer einfachsten Form 2 mit genau gefrästen pfeilförmigen Riffeln versehene Walzen, die durch Zahnräder angetrieben werden und genau ineinandergreifen. Man verwendet zur Herstellung der Walzen Mahagoni, Buchenholz, manchmal auch Porzellan, für die anderen Holzteile auch Pitchpine-, Teak- oder Ulmenholz.

Ein solches Walzenpaar wird von der Margarine 3–4mal passiert. Dies kann entweder dadurch geschehen, daß man die Margarine nach der ersten Passage noch wiederholt durch dasselbe Walzenpaar wirft (der Walzwagen wird zu diesem

Zweck, wie in Abb. 208 ersichtlich, unter die Walzmaschine geschoben), oder es sind 3—4 Walzenpaare unter- oder nebeneinander angeordnet. Bei der Anordnung untereinander fällt das Material direkt oder durch Vermittlung einer einfachen Transportvorrichtung (Rüttelwerk, schiefe Ebene, horizontal liegendes endloses Förderband) in das nächste Walzenpaar; bei der Anordnung nebeneinander wird es durch ein schräg ansteigendes Förderband dahin geführt („Multiplex“-Walze von GRASSO).

An Stelle dieser Walzmaschinen wurden auch Mischtrommeln in vielfacher Ausführungsart empfohlen. Sie konnten sich jedoch nicht behaupten, weil sie sich schwer reinhalten lassen. Durch die Drehung der Trommel und entsprechende Mitnehmer wird die Fettmasse gehoben und fällt zwischen ein im Innern der Trommel befindliches Walzenpaar. Dieser Vorgang wird beliebig oft wiederholt.

Nach dem Walzen läßt man die Margarine einige Stunden rasten und gibt sie dann auf Tellerknetter (Abb. 210). Der Zweck dieser Apparate ist prinzipiell nicht von dem der Walzmaschinen verschieden. Sie vollenden nur die Arbeit der letzteren insbesondere bezüglich der Homogenisierung und bezüglich der Einmischung der Konservierungsmittel.

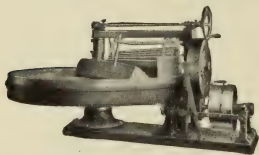


Abb. 210. Tellerknetter der BERGEDORFER EISENWERK A.-G., Bergedorf.

Die Tellerknetter bestehen gewöhnlich aus einem kreisenden Tisch und einer feststehenden Walze, die während des Betriebs durch Handrad in der Höhe verstellbar ist. Ein ausschaltbarer Wendepflug ermöglicht ein abwechselndes Aufrollen und Ausbreiten der Butter, wodurch eine intensive Durchknetung erreicht wird und Handarbeit in Wegfall kommt.

Fett- und Wassergehalt der fertigen Margarinebutter. Der Wassergehalt und damit auch der Fettgehalt der fertigen Margarinebutter ist nach dem Vorhergehenden von der Art des verwendeten Fettes (s. S. 563), von den Emulsionsbildnern (s. S. 566), von der Art des Abkühlens der Emulsion und von der Intensität des Walzens und Knetens abhängig. Der mechanischen Entfernung des Wassers sind aber durch die beiden erstgenannten Faktoren Grenzen gesetzt.

Die Entwürfe des Gesundheitsamtes setzen für Margarine einen Fettgehalt von mindestens 80% und einen Wassergehalt von höchstens 18% fest, wenn sie ungesalzen, von 16%, wenn sie gesalzen ist. Sie stellen demnach an Margarine dieselben Anforderungen bezüglich des Fett- und Wassergehalts, wie sie für Butter festgelegt sind. Der durchschnittliche Wassergehalt betrug jedoch in der Vorkriegszeit nur 12%. Während des Krieges wurden durch eine Bundesratsverordnung unter Berücksichtigung der geänderten Herstellungsbedingungen (Verwendung der eine höhere Wasserbindungskraft besitzenden gehärteten Fette, s. S. 559) die Grenzen, bis zu denen äußerstenfalls der Fettgehalt sinken und der Wassergehalt steigen darf, auf 76% bzw. 20% erweitert (Bekanntmachung über fetthaltige Zubereitungen vom 26. Juni 1916; *Seifens.* 1916, 43, 563; K. BRAUER, *Seifens.* 1919, 46, 320). Durch Veröffentlichung im Reichsgesetzblatt vom 10. April 1920 ist nunmehr der höchstzulässige Gehalt an Wasser in Margarine auf 16% festgesetzt.

Als Verfälschungen von Margarine sind zu betrachten: Eine Erhöhung des Wassergehalts, Verwendung widerlich schmeckender oder riechender oder für den menschlichen Genuß aus anderen Gründen untauglicher Fette und Öle, Zusatz verbotener Konservierungsmittel und Zusatz fremder Stoffe, z. B. Talg, Paraffin, Ceresin u. s. w.

6. Formen und Verpacken der Margarine. Die Margarine kommt entweder in Holzkübeln zum Verkauf oder in Würfelform in Kartonpackung. Zur Erzielung

der Würfelform wird zunächst ein Strang (Riegel) aus der Margarine gebildet und dieser dann in Würfel geschnitten. Die Abb. 211 zeigt den Teilapparat von MOHR & Co. als Beispiel, wie die Bewegung des Stranges während des Schneidens der Würfel unterbrochen werden kann.

Die in den Füllbehälter *b* eingebrachte Margarine wird durch die Transportschnecken (angetrieben von einem Getriebe *d*, *e* mittels der Riemenscheibe *f*) an dem Ende *g* des Füllbehälters in 4kantiger

Strangform herausgepreßt und gelangt auf die aus Walzen *h* gebildete Gleitbahn. Sobald der Strang das Ende der Gleitbahn erreicht hat, wird durch Tritt auf die Fußplatte *i* die geschlitzte Schiene *k* niederbewegt. Dadurch wird der durch Schlitz *l* geführte, auf der Stange *m* sitzende Zapfen *n* nach links verschoben und bewirkt ein Ausrücken der Klauenkuppelung *o*, so daß die Transportschnecken und der Margarinestrang nicht weiter bewegt werden. Die

Schiene *k* ist an ihrem oberen Ende mit dem Rahmen *p* fest verbunden, so daß dieser gleichzeitig auf den Führungsstangen *q* niedergleitet und durch seine zwischen den Haltern *r* eingespannten Schneidedrähte den Margarinestrang in Würfel von bestimmtem Gewicht teilt. Nach Freigeben der Fußplatte *i* wird durch den Gewichtshebel *t* die Schiene *k* und der Schneidrahmen *p* aufwärtsbewegt und die Kuppelung wieder eingerückt. Die Transportschnecken schieben den Margarinestrang weiter und dieser die abgeteilten Margarinewürfel auf das Transportband *u*.

Margarineformmaschinen anderer Konstruktion (z. B. die der MASCHINENFABRIK ALBERT SCHELLER & SCHREIBER, Halle a. S., Marke „Ideal“) ermöglichen auch die Anbringung einer geprägten Inschrift, die bei der MOHRschen Vorrichtung durch Handstempel erfolgt.

Die Würfel werden in Pergamentpapier gewickelt und so in die Faltschachtel aus Kartonpapier gesteckt. Das Pergamentpapier darf keine Stoffe enthalten, die einen Nährboden für Schimmelpilze und sonstige Keime bilden könnten. Diese Gefahr liegt vor, wenn zur Herstellung des Pergamentpapiers unreines Glycerin oder Zuckerlösung verwendet und nicht gründlich ausgewaschen wurde.

Man benutzt häufig Maschinen für Massenpackung, die in diesem Falle nicht nur den Zweck haben, Zeit und Arbeit zu sparen und Gleichmäßigkeit zu erzielen, sondern insbesondere den, durch Ausschaltung der Handarbeit jede Infektion zu vermeiden, u. zw. sowohl solche Infektionen, die die Haltbarkeit der Margarine herabsetzen, als auch die, durch die Krankheiten übertragen werden könnten. Solche Maschinen besorgen das Einwickeln des Würfels in Pergamentpapier, ev. das Bedrucken des Papiers und das Durchlochen mit Kontrollzeichen, das Bekleben des in Pergamentpapier gepackten Würfels mit Siegelmarken, das Kleben der Faltschachtel an Seite und Boden, das Füllen bzw. das Einschieben des Würfels in die Schachtel, das Schließen und Verkleben der vollständigen Packung.

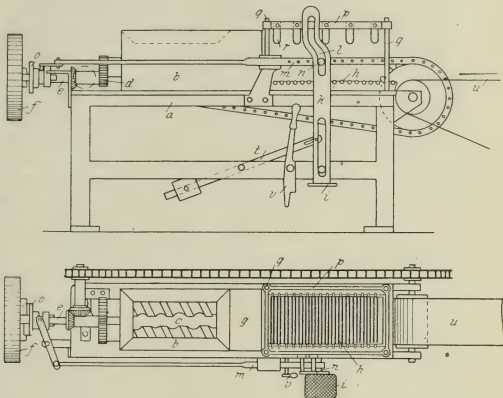


Abb. 211. Teilapparat von MOHR & Co.

Eine derartige Einrichtung ist z. B. JAGENBERGS automatische Einwickelmaschine für Margarinewürfel, wie solche Bd. IX, 216, Abb. 37 dargestellt ist, die mit einer Maschine zur Erzeugung und Füllung der Kartons in Verbindung stehen kann.

Um Ranzigwerden der Margarine zu verhüten, ist größtmögliche Reinlichkeit in der Herstellung zu beobachten; Geräte, Maschinen u. s. w. sind regelmäßig zu desinfizieren. Es sind genügende und sorgfältig abgewogene Mengen der Konservierungsmittel zuzusetzen, u. zw. mit Berücksichtigung des Wassergehalts der Margarine (s. auch S. 567).

Schmelzmargarine, Margarineschmalz sind diejenigen dem Butterschmalz ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht oder nicht ausschließlich der Milch entstammt. Margarineschmalz verhält sich zu Margarinebutter wie Butterschmalz zu Butter. Man verwendet dieselben Fette und Öle wie zur Herstellung von Margarinebutter und Kunstspeisefett. Ursprünglich wurde Schmelzmargarine auf die Art erzeugt, daß man den Fettsatz genau wie zur Herstellung von Margarinebutter mit Milch im Kinnapparat verarbeitet. Die fertige Emulsion wurde jedoch nicht erst abgekühlt, sondern sofort auf mäßige Temperatur erwärmt, wobei eine Abscheidung des Fettes (der Schmelzmargarine) vom Milchserum und Casein stattfand. Die Verwendung der Milch hatte also ausschließlich den Zweck der Aromabildung.

Das gegenwärtig fast ausschließlich zur Anwendung kommende Verfahren arbeitet ohne Milch. Die Fette und Öle werden bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, mit einer Farblösung und vor dem Erstarren mit einem aromagebenden Stoff verrührt. Als aromabildend verwendet man sog. Käseansatz, einen durch Ausziehen von Schaf- oder anderem Käse mit Öl und Fett erhaltenen Extrakt oder andere auf S. 565 genannte Aromapräparate. Nach seiner Zusammensetzung ist daher das Margarineschmalz ein Kunstspeisefett (s. d.), dem durch Aroma und Farbe Butterähnlichkeit gegeben wurde. Je nach der Schnelligkeit des Erstarrens wird die Konsistenz der Schmelzmargarine griesig, körnig oder glatt.

Analytisches. Es kommen bei der Untersuchung der Speisefette und -öle folgende Prüfungen und Bestimmungen vor:

1. Prüfung auf Verderbenheit,
2. Bestimmung des Wassergehalts,
3. Bestimmung des Fettgehalts,
4. Bestimmung organischer Nichtfette,
5. Bestimmung der Art des Fettes bzw. Prüfung auf fremde Fette,
6. Prüfung auf unverseifbare Stoffe,
7. Prüfung auf Konservierungsmittel,
8. Prüfung auf Farbstoffe,
9. Prüfung auf andere fremde Zusätze.

1. Prüfung auf Verderbenheit besteht aus der Geruchs- und Geschmacksprüfung und in der Feststellung der Säurezahl (Bd. V, 428). Biochemische Reaktion der ranzigen Fette: Der beim Ranzigwerden gebundene Sauerstoff wird durch Peroxydasen freigemacht und durch die Guajacprobe nachgewiesen (VINTILESCU und POPESCU, Buletinul de Chimie 17, 145 [1915]; Ch. Ztrbl. 1915, I, 235). 10 g Fett werden mit 4–5 Tropfen 5%iger wässriger Blut- oder Hämoglobininlösung, 10 Tropfen Guajactinktur (5 g Guajac-Harz in 109 ccm 70%igem Alkohol) und etwa 10 ccm Wasser eine Minute geschüttelt, dann mit etwa 20 ccm 96%igem Alkohol versetzt. Ranzige Fette werden blau.

Die beim Ranzigwerden sich bildenden Aldehyde gehen bei der Dampfdestillation in die Vorlage und reduzieren angesäuerte Permanganatlösung. Darauf ist die Oxydationszahl von ISSOGGIO gegründet, d. i. die Sauerstoffmenge, die zur Oxydation der aus 100 g Fett im Dampfstrom übergegangenen Bestandteile notwendig ist.

2. Bestimmung des Wassergehalts. Durch Trocknen bei 105° (Bd. V, 428). In Butter und Margarine kann das Wasser nach dem Xyloverfahren (Bd. V, 428) oder nach einer Schnellmethode, dem „Aluminiumbecherverfahren“, bestimmt werden. 10 g werden im Aluminiumbecher über freier Flamme bis zum Aufhören des Knisterns erhitzt.

3. Bestimmung des Fettgehalts. Der Fettgehalt wird mittelbar bestimmt, indem man den Gehalt an Wasser und den an nichtfetten Bestandteilen (auch an Asche) von der Gesamtmenge abzieht. Auch die Acidbutyrometrie nach GERBER (Bd. VIII, 128, Abb. 30) kann zur Fettbestimmung verwendet werden.

4. Bestimmung der nichtfetten Bestandteile. 5–10 g Butter werden bei 100° getrocknet, nach dem Erkalten in absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther gelöst; der Rückstand wird durch ein

gewogenes Filter filtriert, mit Äther gewaschen und dann gewogen. Man findet so die Summe der wasserfreien, nichtfetten Bestandteile (Casein, Milchzucker, Asche und sonstige wasserfreie, nichtfette Bestandteile). Zieht man hiervon die auf bekannte Weise ermittelte Aschenmenge ab, so erfährt man die Menge der organischen nichtfetten Bestandteile (im wesentlichen Casein und Milchzucker). Chlor und damit der Kochsalzgehalt wird im wässrigen Auszuge der Asche bestimmt. Die Menge des Caseins wird durch die Bestimmung des Stickstoffs nach KJELDAHL in den auf oben angegebene Weise erhaltenen nichtfetten Bestandteilen und durch Multiplikation der Stickstoffmenge mit 6,37 bestimmt. Der Rest der organischen, nichtfetten Bestandteile gibt im wesentlichen den Milchsucker. Für Margarine wird derselbe Untersuchungsgang sinngemäß angewendet.

5. Bestimmung der Art des Fettes und Prüfung auf fremde Fette. Handelt es sich um die Identifizierung eines ungemischten Speiseöls oder -fetts, so bestimmt man die Kennzahlen. Oft kann durch geeignete Mischung eine für das unvermischte Öl charakteristische Kennzahl erzielt worden sein. Die Kennzahlen der einzelnen Öle und Fette sind in Bd. V, 394–426 angeführt, die Bestimmung der Kennzahlen ist in Bd. V, 427–431 beschrieben.

Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt nach POLENSKE. Die „Entwürfe“ (s. Literatur) verlangen die Einhaltung der von POLENSKE angegebenen genauen Versuchsbedingungen und Apparateabmessungen. Es muß diesbezüglich auf diese „Entwürfe“ verwiesen werden.

Differenzzahl nach POLENSKE ist die Differenz zwischen dem Schmelz- und dem Erstarrungspunkt.

Olivenöl, Elaidinprobe Bd. V, 430.

Erdnußöl: Bestimmung der Arachinsäure, Bd. V, 410.

Sesamöl: *Opt.-akt.* Furfurol-Salzsäurereaktion nach BAUDOUIN, Bd. V, 405. Sesamöl gibt auch mit Zinnchlorür und Salzsäure Rotfärbung (Soltzien).

Baumwollsamensöl: HALPHENSKE Reaktion, Bd. V, 404.

Cocosfett und Palmkernöl. Ist die POLENSKE-Zahl von Rinder- und Schweinefett, Margarine und Kunstspeisefett höher als 0,5, so deutet dies auf die Gegenwart von Cocos- oder Palmkernfett, sofern Butterfett abwesend ist.

Kakaobutter. Ätherprobe. In 2 Tl. Äther gelöst, soll reine Kakaobutter bei 12–15° während 24 Stunden klar bleiben (Ausführungsform nach dem D. A. B.). Dikafett hält jedoch die Ätherprobe aus.

Schweinefett, BÖMERSCHE Schmelzpunktdifferenz. Das Fett wird aus wenig Äther wiederholt umkristallisiert. Die Differenz d zwischen dem Schmelzpunkt S_g des so erhaltenen höchstschmelzenden Anteils und dem Schmelzpunkt S_f der daraus gewonnenen Fettsäuren dient zur Unterscheidung von Schweinefett und Talg. Ist der Wert $S_g + 2d$ kleiner als 71, so ist dem Schweinefett Talg zugemischt.

Der Nachweis von Pflanzenölen in Schweinefett erfolgt nach BELLIER. 5 *ccm* geschmolzenes, nicht über 35° warmes Schweinefett werden mit gleichen Mengen farbloser Salpetersäure (*spez. Gew.* 1,4) und kaltesättigter Lösung von Resorcin in Benzol 5 Sekunden lang geschüttelt. Während des Schüttelns oder in den nächsten 5 Sekunden geben Pflanzenöle rote, violette oder grüne Färbung (s. auch Phytosterinprobe, weiter unten und Bd. V, 430).

6. Bestimmung der unverseifbaren Stoffe (Bd. V, 428). Diese Bestimmung dient sowohl zum Nachweis eines Zusatzes von Mineralöl oder Paraffin, als auch zur Unterscheidung von Tier- und Pflanzenölen und -fetten. In diesem Falle schließt sich der Bestimmung des Unverseifbaren die Phytosterin- und Phytosterinacetatprobe an (Bd. V, S. 430). Ein Phytosterin Gehalt ist für den pflanzlichen, ein Cholesterin Gehalt für den tierischen Ursprung der Fette charakteristisch. Auch die Digitoninprobe zur Fällung und weiteren Untersuchung der Sterine (d. i. die das Cholesterin, Phytosterin u. s. w. umfassende Gruppe) mit Diglonin kann zur Anwendung kommen.

7. Prüfung auf Konservierungsmittel. Borsäure und Borate. Das Fett wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. In der schwachsauren Lösung wird mit Curcupapier auf Borsäure geprüft.

Formaldehyd. 50 *g* Fett werden nach Zusatz von 50 *ccm* Wasser und 10 *ccm* 25%iger Phosphorsäure erwärmt. Man destilliert 50 *ccm* ab. 5 *ccm* des filtrierten Destillats werden mit 2 *ccm* frischer Milch und 7 *ccm* Salzsäure (*spez. Gew.* 1,124), die auf 100 *ccm* 0,2 *ccm* einer 10%igen Eisenchloridlösung enthält, 1 Minute erhitzt. Violettfärbung weist auf Formaldehyd hin. Der Rest des Destillats wird mit Ammoniak zur Trockne eingedampft. Bei Gegenwart von Formaldehyd verbleiben Hexamethylentetraminkristalle. Diese zeigen mit etwas Wasser und gesättigter Quecksilberchloridlösung unter dem Mikroskop mehrstrahlige Sterne, später Oktaeder.

Fluorwasserstoff und Fluoride. 30 *g* Fett werden mit 30 *ccm* Wasser in einem Kolben unter $\frac{1}{2}$ stündigem Durchleiten von Wasserdampf gekocht. Der wässrige Auszug wird mit Kalkmilch versetzt, der Niederschlag filtriert, getrocknet und in einem Platintiegel mit *konz.* Schwefelsäure benetzt. Man erwärmt schwach, während man den Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt hält. Etwaiger Fluorwasserstoff ätzt das Glas.

Schweflige Säure und Sulfite. 30 *g* Fett werden mit 5 *ccm* einer 25%igen Phosphorsäure in einem Kolben gemischt. Ein an dem den Kolben verschließenden Kork befestigter Streifen Kaliumjodatstärkepapier färbt sich bei Gegenwart von Schwefeldioxyd nach einiger Zeit, ev. erst nach Erwärmen des Kolbens, blau.

50 *g* Fett werden mit 500 *ccm* Wasser und 10 *ccm* einer 25%igen Phosphorsäure versetzt. Man destilliert unter stetigem Durchleiten von Kohlendioxyd mittels Wasserdampfes 50 *ccm* in eine Jodkaliumlösung. Diese prüft man, ev. auch quantitativ, auf die aus Schwefeldioxyd entstandene Schwefelsäure.

Margarinegesetze in den europäischen Staaten.

	Deutsch- land	Österreich	Belgien	England	Dänemark	Frankreich	Holland	Ungarn	Italien	Luxem- burg	Nor- wegen	Portugal	Rußland u. Finn- land	Schwe- den	Schweiz
Milchzusatz ist gestattet in der Höhe von . . .	100 % gleich der Menge des Fetts, das nicht aus der Milch herrührt verboten	100 % gleich der Menge des Fetts, das nicht aus der Milch herrührt verboten	10 % des aus der Milch her- rührenden Fettes (5 % Sesam- öl und 2 % Stärke- mehl)	10 % des aus der Milch her- rührenden Fettes	10 % Butter 10 % Butter	10 % Butter 10 % Butter	—	100 % verboten	—	—	—	gestattet	—	—	—
Rahmzusatz ist gestattet im Gewicht	10 %	10 %	—	—	10 %	—	—	—	—	—	—	gestattet	—	—	—
Butterzusatz	10 %	10 %	—	—	10 %	—	—	—	—	—	—	10 %	verboten	—	—
Sesamölzusatz	gestattet	gestattet	gestattet	gestattet	gestattet	verboten	gestattet	gestattet	verboten	gestattet	gestattet	verboten	verboten	gestattet	gestattet
Färbung Überwachung der Mar- garinefabriken	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Trennung von Butter- und Margarinehandel	+	2	+	—	—	+	+	+	—	—	—	—	+	—	—
Trennung von Butter- und Margarine her- stellung	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+
Unverwischbare Auf- schrift an den Ver- kaufsstellen	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Unverwischbare Auf- schrift an den Her- stellungsstätten	—	+	+	—	—	+	+	+	—	+	+	+	—	—	—
Unverwischbare Auf- schrift auf Gefäßen und Umhüllungen . .	+	+	+ ³	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Besondere Vorschriften für importierte Mar- garine	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+
Der Eingangszoll beträgt für 100 kg . . . Fr.	24,80	36,75	20,—	—	freie Einfuhr	25,—	freie Einfuhr	36,75	30,—	24,80	20,85	224,—	Einfuhr verboten	20,85	20,—

¹ Die Margarine darf gelb gefärbt werden, unter der Bedingung, daß dieses Gelb nicht dunkler ist als der mit Nr. 9 bezeichnete Farbenton der amtlichen Farbenskala. — ² Verbot, Butter in Margarinefabriken zu verkaufen oder feilzuhalten, die nicht die Bedingungen der §§ 3 und 4, Abs. 1 des Gesetzes vom 29. Oktober 1901 erfüllt. — ³ Verpackung ist in Gefäßen von besonderer Form und Auszeichnung vorgeschrieben. — ⁴ Die Margarine muß mit einem Ursprungszeugnis versehen sein, das Absender und Empfänger, die Art der Verpackung und das Ursprungsland angibt.

Salicylsäure. 2 *ccm* geschmolzenes Fett schüttelt man mit 4 *ccm* Alkohol von 20 Vol.-% und mit 2–3 Tropfen einer 0,05%igen Eisenchloridlösung. Salicylsäure färbt die untere Schicht violett.

Benzoessäure und Benzoate. 50 *g* Fett werden mit 100 *ccm* einer warmen $\frac{n}{10}$ -Natriumbicarbonatlösung eine Minute geschüttelt. Die wässrige Schicht wird stark angesäuert, aufgekocht und kalt filtriert, das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wird mit Wasser gewaschen und mit 2 *ccm* $\frac{n}{2}$ -Natronlauge ausgeschüttelt. Der alkalische Auszug wird getrocknet, mit 8–10 Tropfen konz. Schwefelsäure und etwa 0,1 *g* Kaliumnitrat 10 Minuten auf 120–130° erwärmt. Nach dem Erkalten gibt man 1 *ccm* Wasser hinzu und macht unter Erwärmen ammoniakalisch. Nach neuerlichem Erkalten läßt man einen Tropfen Schwefelammon zufließen. Benzoessäure gibt einen rotbraunen Ring.

8. Prüfung auf Farbstoffe. 50 *g* Fett werden in 75 *ccm* absolutem Alkohol gelöst, die Lösung unter Umschütteln durch Eis abgekühlt und filtriert. Die filtrierte Lösung zeigt fremde Farbstoffe durch gelbe oder rötlichgelbe Färbung in durchfallendem Licht an. Schüttelt man die Äther- oder Petrolätherlösung des Fettes mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,124 oder 1,19, so zeigt die eine oder andere Salzsäureschicht gewisse Azofarbstoffe durch Rottfärbung an.

9. Prüfung auf andere Zusätze. Alkali- und Erdalkalihydroxyde und -carbonate werden nach den Vorschriften der analytischen Chemie anorganischer Stoffe nachgewiesen.

Wirtschaftliches und Gesetze über den Handel mit Speiseölen und -fetten.

Das Wirtschaftliche ist bereits in Bd. V, 431–433 besprochen. Es sind dort handelsstatistische Daten für Schweineschmalz, Rindertalg, Oleomargarine, Margarine und Butter gegeben. Die dort befindlichen Zahlen über die Einfuhr von Kobra, Palmkernen, Sesamsaat und Erdnüssen sowie über die Ernte von Olivenöl geben gleichfalls ein Bild über die Erzeugung und den Verbrauch von Speiseölen und -fetten, da dieses Öl bzw. die aus den genannten Rohmaterialien gewonnenen Öle und Fette zum größten Teil Nahrungszwecken dienen. Die erste Fabrik, die im Jahre 1869 von MÈGE MOURIÈS erfindende Margarine in Deutschland erzeugte, entstand im Jahre 1874. 1885 arbeiteten 45 Fabriken, 1895 schon 73 Fabriken. 1913 erzeugten 120 Fabriken 262 000 *t* Margarine.

Die europäische Margarinefabrikation im Jahre 1913 wurde auf 600 000 *t* geschätzt, dazu wurden 169 000 *t* Cocosfett, 35 000 *t* Palmkernöl, 143 000 *t* harte tierische Fette, 150 000 *t* flüssige Öle verwendet. In südlichen Ländern wird den Speiseölen, in nördlichen der Butter, der Margarine, dem Schweinefett und anderen Fetten der Vorzug bei der Verwendung zum Braten und Backen gegeben, während Speiseöle daselbst fast nur als Salatöle benutzt werden. Der Margarinekonsum betrug im Friedensjahr 1913 in Deutschland $3\frac{1}{2}$ –4 *kg* pro Kopf und Jahr, in anderen Ländern viel mehr, z. B. in Dänemark 17, Norwegen $12\frac{1}{2}$ und Holland 10 *kg*.

Die Gesetze über den Verkehr mit Speiseölen sind nicht in allen Kulturstaaten gleich. Im allgemeinen bestimmen sie, daß Speiseöle, die unter dem Namen einer bestimmten Frucht oder eines bestimmten Samens (z. B. als Olivenöl, Nußöl, Sesamöl) in den Verkehr gebracht werden, ausschließlich aus dieser Frucht oder diesem Samen hergestellt sein müssen.

SWAVING hat im Auftrag der Internationalen milchwirtschaftlichen Vereinigung die Margarinegesetze von 15 europäischen Staaten verglichen. Auf S. 578 sind die ausschlaggebenden Bestimmungen tabellarisch zusammengestellt.

Die Zolltarife der meisten Länder bestimmen für Speiseöle und -fette höhere Einfuhrzölle als für die entsprechenden nur technischen Zwecken dienenden Öle und Fette.

Literatur: Codex Alimentarius Austriacus, Bd. III, Wien 1917. – H. H. FRANCK, Die Verwertung von synthetischen Fettsäureestern als Kunstspeisefette, Braunschweig 1921. – G. HEFTER, Technologie der Fette und Öle, Bd. III, Berlin 1910. – AD. JOLLES, Chemie der Fette, 2. Aufl., Straßburg 1912. – Kaiserl. Gesundheitsamt, Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel, Heft 2: Speisefette und Speiseöle. Berlin 1912. – J. KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl., Bd. II, Berlin 1904; Bd. III, Berlin 1915, s. auch Bd. V, 433. A. Eisenstein.

Spermin s. Organpräparate, Bd. VIII, 595.

Zernik.

Spezifische Wärme. Spezifische Wärme einer Substanz ist die Zahl der Calorien, welche die Temperatur von 1 *g* der Substanz um 1° erhöhen. Die spezifische Wärme wächst mit der Temperatur, u. zw. für die verschiedenen Stoffe in verschiedenem Grade; bei sehr tiefen Temperaturen ist sie oft sehr klein. Bei Zimmertemperatur ist das Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht für die meisten Elemente nahe gleich 6,4 (s. DULONG-PETITSches Gesetz, Bd. IV, 223).

Bei Gasen unterscheidet man die spezifische Wärme bei konstantem Volumen C_v von der spezifischen Wärme bei konstantem Druck C_p ; C_p ist um die bei der Ausdehnung geleistete Arbeit größer.

Literatur: ARNDT, Handbuch der physikalisch-chemischen Technik. Stuttgart 1915 S. 446–484. – NERNST, Theoretische Chemie, 7. Aufl. Leipzig 1913. Arndt.

Spiegel s. Glas, Bd. VI, 249.

Spiegelmetalle sind zu den Bronzen gehörige Legierungen, also Zinn-Kupfer-Legierungen, die infolge ihres hohen Zinngehalts hohe Härte und daher besonders gute Politurfähigkeit besitzen. Die mittlere Zusammensetzung ist 64–68 % Kupfer und 36–32 % Zinn. Zusätze anderer Metalle (besonders Arsen, Blei) erhöhen zwar die Politurfähigkeit, lassen aber das Metall leichter anlaufen, sind daher schädlich. Die Legierungen haben heute nur noch geringere Bedeutung. *E. H. Schulz.*

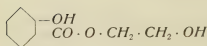
Spinnöle s. Textilöle.

Spirituosen s. Trinkbranntwein.

Spiritus s. Äthylalkohol, Bd. I, 636.

Spirituslacke s. Lacke, Bd. VII, 504.

Spirosal (Bayer), Monosalicylsäureester des Äthylenglykols.



Fast farb- und geruchlose Flüssigkeit; $K_{p_{12}}$ 169–170°;

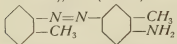
Schmelzp. 37°; nur wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. 1907 als äußerlich anzu-

wendendes Antirheumaticum eingeführt.

Darstellung nach *D. R. P.* 173 776: Ein Gemisch von 75 Tl. Natriumsalicylat und 45 Tl. Äthylenchlorhydrin wird am Rückflußkühler im Ölbad einige Stunden auf etwa 140–150° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser eingetragen, die Flüssigkeit mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende ölige Produkt wird durch Destillation im Vakuum gereinigt. Vgl. *D. R. P.* 164 128: Einwirkung von Salicylsäure auf Äthylenglykol bei Gegenwart von Mineralsäuren. *Zernik.*

Sprengstoffe s. Explosivstoffe, Bd. V, 38.

Spritfarbstoffe lösen sich nicht in Wasser, sondern in Alkohol. Spritblau (*BASF, Ciba, Leonhardt, t. Meer, Wülfig*), SFC (*Kalle*) ist gleich Blau II (Bd. II, 540). Spriteosin (*t. Meer*) ist gleich Eosin S (Bd. IV, 566); Spritgelb (*Leonhardt, t. Meer*), G (*Kalle*) ist p-Aminoazobenzol (Bd. I, 359). R ist das 1877 von NIETZKI



erfundene Aminoazotoluol. Es wird durch Diazotieren von o-Toluidin und Kuppeln mit o-Toluidin und Erwärmen des gebildeten o-Diazoaminotoluols mit salzsaurem o-Toluidin dargestellt. Es dient zum Färben von Lacken und Fetten, z. B. Margarine. Spritindulin B, R konz. (*t. Meer*) ist gleich Azinblau (Bd. II, 68). Spritorange (*Leonhardt*) ist gleich Carminnaphthe (Bd. III, 290). *Ristenpart.*

Stahl s. Eisen, Bd. IV, 346 ff.

Stahlbronze ist ursprünglich eine nach dem Vorschlag von UCHATIUS durch Kaltreckung gehärtete normale Zinn-Kupfer-Bronze aus 90–92 % Kupfer und 10–8 % Zinn. Die Bezeichnung, die zuerst nur angewendet wurde auf Geschützmaterial, das die Kaltreckung auf einem ganz besonderen Wege erfuhr (Eintreiben eines Stahlkolbens in die Bohrung des Rohres, die kleiner war als der Durchmesser des Kolbens), wurde später auch auf durch Hämmern u. s. w. kalt gereckte Bronzegegenstände übertragen. Diese Arten Stahlbronze enthalten also nicht, wie man etwa nach der Benennung annehmen sollte, einen Eisenzusatz. In neuerer Zeit wird die Bezeichnung Stahlbronze auch angewendet auf die von Messing sich ableitenden Legierungen, die infolge eines Eisen- und Manganzusatzes besonders fest und zähe sind (s. Messing, Bd. VIII, 33). *E. H. Schulz.*

Stahlgrau (Agfa) ist gleich Anilingrau (Bd. I, 447). *Ristenpart.*

Stampflegierungen sind Metallgemische einer eigenartigen Herstellung, die von GUERTLER vorgeschlagen und durch *D. R. P.* 280 752 geschützt ist. Bekanntlich sind manche Metallpaare überhaupt nicht legierbar, d. h. sie zeigen im flüssigen Zustande Nichtmischbarkeit (s. Legierungen, Bd. VII, 531). Dies ist z. B. der Fall

bei Eisen und Blei. Es sind aber andererseits Fälle möglich, wo ein feines legierungsartiges Gemenge gerade aus solchen Metallen für die Technik Wert haben könnte. Nach dem GUERTLERSchen Verfahren werden daher solche Gemenge, die im weiteren Sinne auch als Legierungen angesprochen werden können, in der Weise hergestellt, daß die beiden Metalle fein pulverisiert und innig miteinander gemischt werden, worauf dieses Gemenge – ev. im erwärmten Zustande – in Formen eingestampft wird. Gerade ein derartiges Gemenge aus Blei und Eisen, also zwei verhältnismäßig billigen Metallen, von denen das eine sehr weich, das andere innerhalb gewisser Grenzen hart bis sehr hart ist, hat unter Umständen Aussicht auf Verwendung als Lagermetall.

E. H. Schulz.

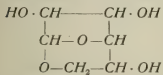
Stanleyrot (*Clayton*) ist gleich Clayton-Tuchrot (Bd. III, 576). *Ristenpart.*

Stapelfaser s. Kunstseide, Bd. VII, 324; das Produkt hat nur noch geringes technisches Interesse.

Stärke (Kraftmehl, Satzmehl, Stärkemehl, Amidon, Féculé, lateinisch amyllum) ist ein Kohlenhydrat von der elementaren Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_x$. Die Größe des Faktors x ist mindestens 4; doch werden von manchen Autoren viel größere Formeln mit mehr als 100 C-Atomen für wahrscheinlich gehalten (BROWN, MILLAR, *Soc.* 75, 331; SYNIEWSKI, *A.* 309, 282). Das Stärkekorn enthält ferner als wesentlichen Bestandteil Phosphorsäure (177 mg P_2O_5 auf 100 g Reisstärke), die nach FERNBACH und WOLFF (*C. r.* 138, 428 [1901]; 140, 1403 [1903]; 142, 933 [1905]) in Form primärer oder sekundärer Phosphate die saure Reaktion der Stärke bedingen soll (vgl. auch SAMEC, Studien über Pflanzenkolloide bes. II, III, IV. *Kolloid. Beih.*, Dresden). Nach A. MEYER (Untersuchungen über die Stärke, Jena 1895) sind die Stärkekörnchen Sphärokrystalle und wachsen gleich diesen, indem auf die Krystallblättchen andere in Zwillingsform aufwachsen. Nach MAQUENNE und ROUX (*A. ch.* [8] 9, 179 [1906]) besteht die Stärke aus einem Gemisch zweier Kohlenhydrate, aus der mit Jod die charakteristische Blaufärbung gebenden Amylose (80–85 %) und der kleisterbildenden Substanz, dem Amylopektin (20–15 %).

Wichtige Untersuchungen über die Stärke haben A. PICTET und J. SARASIN (Helv. chim. Acta 1, 87 [1918]) ausgeführt, die beobachteten, daß bei der Destillation der Stärke bei 12–15 mm in guter Ausbeute Lävoglucosan vom *Schmelzp.* 179,5° entsteht, dem nach A. PICTET und M. CRAMER (Helv. chim. Acta 3, 640) wahrscheinlich nebenstehende Formel zukommt. In der Stärke und auch Cellulose sind die Moleküle des Lävoglucosans dann unter Aufspaltung eines der O-haltigen Kerne miteinander verbunden. P. KARRER (Helv. chim. Acta 3, 620) hat Stärke mit Silberoxyd und Jodmethyl oder Dimethylsulfat und Barytwasser methyliert und je nach den Versuchsbedingungen Produkte erhalten, die auf 1 $C_6H_{10}O_5$ eine bzw. zwei Methoxylgruppen enthielten und in Wasser und bei Gegenwart von zwei Methoxylgruppen auch in Alkohol und Chloroform löslich sind. Die letztere Verbindung hatte ein *Mol.-Gew.* von 1000–2000.

Eigenschaften. Die Stärke des Handels stellt ein weißes oder halbweißes, meist geruchloses, geschmackloses Pulver dar, welches bisweilen durch einen eigenartigen Glanz (Lüster) ausgezeichnet ist. Sie hat, wie bei der Darstellung der einzelnen Stärkearten gezeigt werden wird, je nach der Pflanzenart eine bestimmte charakteristische Form und eine allerdings in weiten Grenzen schwankende Größe (0,01–0,04 mm). Frisch aus der Pflanze gewonnenes Korn zeigt im Innern einen hellglänzenden Punkt, den sog. Kern; nach längerer Aufbewahrung, also nach dem Austrocknen des Kornes, erscheint der Kern dunkel. Der Kern liegt entweder im geometrischen Mittelpunkt der Körner (konzentrisch) oder ist dem Rande zugelagert (exzentrisch); stets aber ist der Kern das organische Zentrum, um das mehr oder weniger deutliche Schichten verlaufen; Behandlung mit verdünnter Chromsäurelösung läßt diese Schichten deutlich hervortreten. Stärkekörner mit mehreren Kernen heißen



echte oder zusammengesetzte (vgl. auch Bd. I, 643). Stärke ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Rührt man Stärke mit Wasser an, so erhält man die sog. Stärkemilch, aus der sich die Stärke allmählich wieder absetzt (Satzmehl). Nach BROWN und HERON (A. 199, 165 [1879]) sind verletzte Stärkekörner wasserlöslich (vgl. SAARE, Fabrikation der Kartoffelstärke). Beim Erhitzen mit Wasser verkleistert die Stärke, u. zw. jede Stärkeart bei einer bestimmten Temperatur, allerdings auch abhängig von der Größe des Kornes (LIPPMANN, *Dingler* 162, 450; LINTNER, Brauer- und Mälzerkal. 1888/89, II, 111; Z. *Unters. N. G.* 24, 673 [1912]). Die Verkleisterung stellt eine Quellung, also Gelbildung, der Stärke dar, wodurch die Körner ihre Form verlieren. Die Temperatur der vollendeten Kleisterbildung kann für die bekannteren Sorten mit 55–70° angenommen werden, für Kartoffelstärke mit 65°, Maisstärke mit 75°, Weizen- und Reisstärke mit 80°.

Durch Behandeln mit Natronlauge, Magnesium-, Zink- und Calciumchlorid und anderen Chemikalien kann die Quellung bzw. Verkleisterung schon in der Kälte hervorgerufen werden (vgl. Pflanzenleim, Bd. IX, 25). Kühlt heiß bereiteter Kleister ab oder trocknet kalt bereiteter Kleister ein, so bildet sich eine harte, hornartige, glasige Masse (Nutzanwendung in Appretur und Steifen der Wäsche).

Stärkekleister und löslich gemachte Stärke drehen die Polarisationsebene stark nach rechts.

Mit Jod-Jodkalium gibt Stärke (-Amylose) Blaufärbung; Nachweis von Jod und von Stärke (s. Bd. VI, 539). Je niedriger die Temperatur, umso empfindlicher ist die Reaktion (FRESENIUS, A. 102, 184). Das Bestehen einer chemischen Verbindung „Jodstärke“ ist nicht bewiesen.

Beim trockenen Erhitzen der Stärke auf 160–200° wird die Farbe, sobald die Feuchtigkeit verdunstet ist, derartig verändert, daß Nuancen von gelb bis braun entstehen (s. Dextrin, Bd. III, 752). Bei weiterem Steigen der Temperatur verkohlt sie. Das „Stärkekorn“ wird nicht wesentlich durch den Röstprozeß verändert; indes erhöht sich die Löslichkeit. Nach SESTINI (*Ch. Ztrbl.* 1898, II, 182) soll beim Erhitzen auf 200° Furfurol entstehen, das sich bei Verwendung von Säuren schon bei 100° bilden soll. Durch vorsichtige Behandlung von Stärke mit verdünnten Säuren wird nach den Untersuchungen von A. FERNBACH und J. WOLFF (*C. r.* 140, 1403 [1905]; 146, 285 [1908]) die Stärke entascht und nimmt allmählich den Charakter löslicher Stärke an (Darstellung von LINTNER, *J. pr. Ch.* [2] 34, 378), ohne daß zunächst ein hydrolytischer Abbau erfolgt.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren sowie durch Behandeln mit Diastase (s. Bd. I, 662; II, 464) wird die Stärke dagegen unter hydrolytischem Abbau gelöst; es bilden sich Dextrine (Bd. III, 761), Maltose und schließlich Glucose. Wendet man keine Katalysatoren an, sondern erhitzt mit Wasser allein, so müssen höhere Temperaturen angewendet werden (160°).

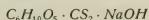
Konz. Mineralsäuren wirken auf Stärke unter tiefgreifender Zersetzung ein: Bildung von Ameisensäure, Lävulinsäure und anderen Stoffen („Humin“). Salpetersäure erzeugt Stärkemono- und -dinitrate; mit Salpeter-Schwefelsäure bilden sich Stärketetranitrat und -hexanitrat (WILL, LENZE, B. 31, 87). Bei der Einwirkung von Alkalien auf Stärke entstehen vielleicht zuerst Alkalistärken (PFEIFFER und TOLLENS, A. 210, 285 [1881]; LINTNER, *Z. angew. Ch.* 8, 232 [1888]), während FOUARD (*L'etat colloidal de l'amidon et sa constitution physico-chimique*; Laval, Paris 1911) die Existenz einer chemischen Verbindung verneint und die lösende Wirkung des Alkalis auf Stärke als eine Wirkung der Hydroxylionen ansieht (vgl. auch STERN, *J. pr. Ch.* [2] 101, 315 [1921]). Durch energische Einwirkung von Alkalien

auf Stärke bilden sich, wie BÉCHAMP (A. 100, 355) gezeigt hat, Dextrine und Zucker. Die Stärke ist direkt nicht vergärbar und widersteht im intakten Zustande lange der Fäulnis; verkleisterte Stärke fault dagegen sehr rasch. Heiße Salpetersäure liefert Oxalsäure (LINTNER und DÜLL, *Ch. Ztg.* 1897, 737; B. 26, 2930 [1893]).

Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Triacetylstärke (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Ztschr. f. Chemie* 1869, 264), die sich mit Jod nicht färbt. Aus löslicher Stärke, Acetylchlorid und Bariumcarbonat hat SYNIEWSKI (B. 31, 1793) ein in Chloroform lösliches Produkt hergestellt von der Formel $C_{18}H_{25}O_{16}(CO \cdot CH_3)_7$.

Die Verbindungen von Stärke mit Formaldehyd (s. D. R. P. 92259, 94628, 99378) sind ohne Bedeutung geblieben (s. auch Amyloform, Bd. I, 432).

Mit Schwefelkohlenstoff und Ätznatron entsteht eine Stärkeviscose:



die zuerst von CROSS, BEVAN und BRIGGS (*Soc.* 91, 612 [1907]) beschrieben und von OST, WESTHOFF und GESSNER (A. 382, 340 [1911]) untersucht wurde. In reuere Zeit hat E. STERN (*J. pr. Ch.* 101, 308 [1921]) sich eingehend mit diesen Verbindungen beschäftigt und auf ihre Verwendung als vegetabilische Holzleime (s. Bd. IX, 25) hingewiesen.

Handelsstärke reagiert meist schwach sauer, bisweilen auch alkalisch, da sie die Pflanzensäuren aus dem Fruchtwasser sowie die bei der Fällung angewendeten Chemikalien adsorbiert enthält.

Geschichtliches. Die Stärke ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Die Griechen nannten sie *ἄμυλον* (amylon), vermutlich deshalb, weil sie im Gegensatz zu den Mehlen nicht durch Mahlung gewonnen wurde, sondern durch Auswaschen. Sowohl PLINIUS wie DIOSKORIDES erwähnen die Stärke mit dem Bemerken, daß die beste aus Kreta und Ägypten komme. Dort stellte man sie aus dem Korn durch Hinzufügung eines gärenden Stoffes her und benutzte dabei Siebe und poröse Steine (Ziegel), um ein Säuern des Produkts zu verhindern. Über die Entstehung der Stärkeindustrie wissen wir wenig. Zwar nimmt man als zuverlässig an, daß die Holländer im 16. Jahrhundert schon im großen Stärke, vermutlich aus Weizen, hergestellt haben, aber die Entwicklung muß sowohl dort als auch in anderen Ländern sehr langsam vor sich gegangen sein; denn noch während des 18. Jahrhunderts wurden Versuche gemacht, um andere Rohmaterialien zu beschaffen als das damals teure Korn. Im Jahre 1736 stellte DE GUIFE beim französischen Parlament den Antrag, aus Kartoffeln Stärke erzeugen zu dürfen, und 1806 setzte die SOCIÉTÉ POUR L'ENCOURAGEMENT DES ARTS in Paris einen Preis aus für eine Methode, Stärke auf andere Weise zu erzeugen als durch Gärung. In Deutschland wurde Kartoffelstärke erstmalig im 18. Jahrhundert hergestellt.

Vorkommen. Stärke kommt ausschließlich in Pflanzen vor, u. zw. nur in solchen, welche Chlorophyll enthalten. Chlorophyllfreie Pflanzen wie Pilze sind auch frei von Stärke. Der biologischen Bedeutung nach unterscheidet man Assimilations-, transitorische und Reserve-Stärke. Die Assimilationsstärke, auch autochthone genannt, wird in den Chloroplasten (Chlorophyllkörnern) unter dem Einfluß des Sonnenlichts gebildet, u. zw. aus Kohlensäure und Wasser. Die hierbei entstehenden Hypothese produkte sind noch unbekannt. A. BAEYER (B. 3, 63 [1870]) hat hierfür die Hypothese aufgestellt, daß sich aus Kohlendioxyd und Wasser erst Formaldehyd bildet, der in Glucose übergeht, die sich durch Austritt von Wasser in Stärke verwandelt.

Die Assimilationsstärke ist das einzige sichtbare Produkt der Assimilations-tätigkeit. Die so erzeugte Stärke dient der Pflanze zu Ernährung und Wachstum. Die gebildeten Stärkekörnchen werden innerhalb der Pflanze, wiederum in den Chloroplasten, durch diastatische Enzyme in lösliche Zuckerarten (Maltose, Glucose) übergeführt und können in dieser Form nunmehr die Zellwände durchdringen. So werden sie zu den sog. Vegetationspunkten oder zu den Samen, Knollen und Wurzeln geleitet. Nicht selten findet eine Rückbildung der löslichen Formen zu sehr kleinen Körnern statt. Man bezeichnet diese Form als transitorische oder Über-

gangsstärke und beobachtet sie an Blättern, Stengeln und Wurzeln. Im Herbst, wenn die Vegetationsperiode zu Ende geht, wird alle Stärke in die Reservebehälter übergeführt, um den jungen Jahrestrieben oder der Nachkommenschaft als Nahrung zu dienen. Diese abgeschiedene Stärke heißt Reservestärke; sie bildet das Ausgangsprodukt für die Herstellung der Stärke.

Technische Darstellung. Stärke gewinnt man ganz allgemein, indem man die betreffenden Pflanzenteile so weit zerkleinert, daß ein mechanisches Auswaschen möglich ist. Je nach Art der die Stärke enthaltenden Zellen ist der Vorgang einfach (Kartoffel) oder umständlich (Weizen, Mais, Reis). Man kann annehmen, daß die ersten Darstellungen von Stärke aus Getreidekorn durch Gärung erfolgten, etwa nach der Art des Gärverfahrens, wie es unter „Weizen“ beschrieben ist. Heute haben die Quellen zur Stärkegewinnung an Zahl zugenommen, und deshalb müssen wir bei der Verschiedenheit des Rohmaterials die Darstellung jeweils im besonderen besprechen.

1. **Kartoffelstärke.** Das Ausgangsmaterial für die Herstellung dieser Stärke bildet die Kartoffel, über deren Vorkommen und Zusammensetzung das Wichtigste bereits Bd. I, 664 unter Äthylalkohol gesagt wurde.

Die Gewinnung der Stärke aus Kartoffeln gliedert man zweckmäßig nach PAROW in folgende Operationen:

- | | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| a) Reinigen der Kartoffeln; | d) Gewinnung der Rohstärke; |
| b) Zerkleinern der Kartoffeln; | e) Reinigung der Rohstärke; |
| c) Auswaschen der Stärke; | f) Trocknen der Stärke. |

a) Reinigung der Kartoffeln. Die Kartoffeln werden mittels automatischer Wagen gewogen und gelangen sodann in eine „Vorreinigung“. Welche Vorrichtung man hierzu anwendet, richtet sich nach der Beschaffenheit der Kartoffeln bzw. der anhängenden Schmutzteile, schließlich aber auch nach der Wassermenge, die zur Verfügung steht. Sind die Kartoffeln auf leichtem Sandboden gewachsen, so genügt in der Regel eine trockene Vorreinigung mit sog. Vorrätter, kommen sie aber aus schwerem Lehm Boden, so ist längeres Behandeln mit Wasser unerlässlich. Dies geschieht zweckmäßig in Waschmaschinen, die bereits Bd. I, 674, Abb. 222–226 dargestellt sind. In vielen Fabriken sind Vor- und Nachwäschen im Betrieb; jedenfalls müssen die Kartoffeln vollkommen rein und besonders steinfrei der Reibe zugeführt werden.

b) Zerkleinerung der Kartoffeln. Sie veranlaßt das Freilegen der Stärke durch möglichst weitgehende Zertrümmerung der Zellwände (s. unter „Ausbeute an Stärke“). Mit Erfolg arbeiten hier sog. Sägeblattreiben, liegende zylindrische Trommeln mit aufklappbarem Gehäuse, in dem eine mit Sägezähnen besetzte Trommel mit 800–1000 Umdrehungen in der Minute umläuft gegen einen verstellbaren Reibklotz aus Stahl oder Holz, der die Kartoffeln gegen die Trommel preßt, wobei die größeren Teile zerrissen werden (vgl. Bd. IX, 224, Abb. 40). Die Umfangsgeschwindigkeit der Reibtrommel soll möglichst nicht unter 25 m in der Sekunde betragen. Das so erzielte Kartoffelreibsel fließt dann in ein Sammelgefäß. Neben diesen Sägeblattreiben sind noch sog. Compoundreiben in Gebrauch, bei denen die Kartoffel an einem Siebzylinder fein geraspelt wird. Als Lieferanten kommen in Betracht: SCHMIDT, Küstrin; ASTON, Burg b. Magdeburg; UHLAND, Leipzig; MARTENS, Frankfurt a. d. O.

c) Auswaschen der Stärke. Das Reibsel besteht aus der Stärke, dem Zellstoff und dem durch viel Wasser verdünnten Fruchtsaft. Die Trennung der Stärke muß nun tunlichst schnell erfolgen. Man benutzt hierzu Schüttelsiebe und

Bürstenzylindersiebe. Abb. 212 zeigt eine Auswaschstation von W. H. UHLAND, G. M. B. H., Leipzig, mit doppelten Siebvorrichtungen und mit Nachzerkleinerung.

Das von der Kartoffelreibe kommende Reibsel wird zunächst dem ersten Auswaschapparat *a* zugeführt, in dem die erste Auswaschung stattfindet. Das aus diesem Apparat kommende Reibsel geht

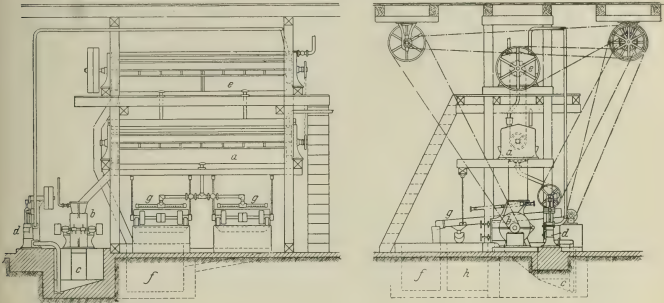


Abb. 212. Auswaschstation von W. H. UHLAND G. M. B. H., Leipzig.

über den Nachzerkleinerungsapparat *b*, sammelt sich in dem tiefliegenden Bassin *c*, wird von da durch die Pumpe *d* angehoben und in den zweiten Auswaschapparat *e* gepumpt, der über dem ersten steht. Die endgültig ausgewaschene Pülpe fällt in die Sammelgrube *f* und wird von dort, je nach den Verhältnissen, meist mit einer Pumpe in die Außengrube befördert.

In dem oberen Apparat *e* wird das Reibsel durch frisches Wasser ausgewaschen; das Wasser strömt also durch ein Spritzrohr zu, welches direkt mit der Wasserleitung in Verbindung steht. Die Aufangmulde für die Stärkemilch ist in 2 Teile geteilt, und es geht von jeder Hälfte aus ein Rohr in eine Sammelrinne, die ebenfalls zweiteilig ist und bei dem unteren Auswaschapparat *a* die Stelle des Spritzrohrs vertritt. Da bei beiden Apparaten die Richtung des Reibselns gleich ist, so wird also das von der zweiten Hälfte des oberen Apparats kommende Auswaschwasser, das nur ganz wenig Stärke enthält, ebenfalls zum Auswaschen der zweiten Hälfte des Reibselns auf dem unteren Apparat verwendet, während das

stärkehaltigere Wasser der ersten Hälfte des oberen Apparats zur Auswaschung des frischen Reibselns auf dem unteren Apparat benutzt wird. Man kann also auf diese Weise ganz erheblich an Wasser sparen, ohne daß dadurch die Leistung der Apparate ungünstig beeinflusst wird. Die von dem unteren Apparat abfließende Rohstärkemilch geht auf die beiden Siebvorrichtungen *g*, die unter dem unteren Apparat angeordnet sind, und es wird auf diese Weise der größte Teil der feinen Fasern abgeschieden. Die vom Sieb kommende Stärkemilch geht zunächst in das Sammelbassin *h* und wird von diesem mittels Pumpe der weiteren Verwendung zugeführt.

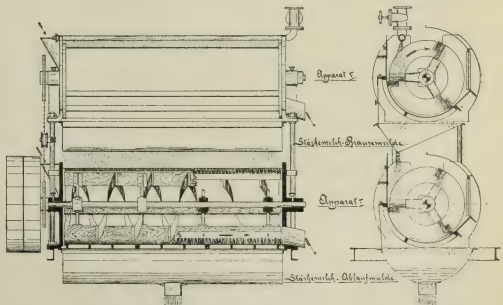


Abb. 213. Bürstenzylinder-Auswaschapparat von JAHN & CO., Arnswalde.

In den Bürstenzylindersieben (Abb. 213), siebumrahmten Hohlzylindern, führen Schaufelbretter das Reibsel unter eine Wasserbrause, nach deren Passieren es auf die Siebtrommel fällt, wo rotierende Bürsten die Trennung der Stärkemilch

von der Pülpe vornehmen. Die Pülpe wird mittels Plungerpumpen (s. Bd. IX, 267) automatisch weiterbefördert, um meist noch einer Nachzerkleinerung auf Kegelmöhlen oder Mahlgängen, die mit Lavasteinen ausgerüstet sind (Bd. IV, 597, Abb. 251), unterworfen zu werden.

In der in Abb. 213 (Bürstenzylinder-Auswaschapparat von JAHN & CO., Arnswalde) wiedergegebenen Anordnung sind zur Herstellung höher konzentrierter Stärkemilch 2 Auswaschapparate übereinander angeordnet. Der untere Apparat I hat die Aufgabe, das von der Reibe kommende Reibsel auszuwaschen, der obere Apparat II dient zur Gewinnung der in der nachzerkleinerten Pülpe noch vorhandenen Stärke. Hierfür wird reines Wasser benutzt, und die damit gewonnene dünne Stärkemilch läuft in die Brausemulde, von da aus in den Auswaschapparat I und verläßt ihn durch die Stärkemilch-Auslaufmulde.

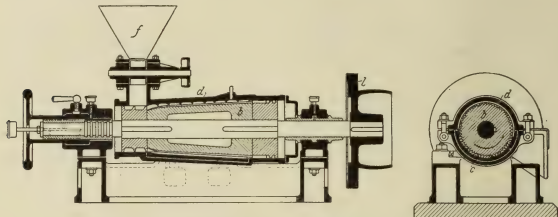


Abb. 214. Kegelmühle von W. H. UHLAND G. m. b. H., Leipzig.
b Mahlkegelmantel; d Gehäuse; f Fülltrichter; l Schwungrad.

Die Kegelmühle (Abb. 214) von W. H. UHLAND, Leipzig, besteht aus einem Mahlkegel aus Hartguß, welcher in einem Gehäuse *d* rasch rotiert. Der Mahlkegel ist ebenso wie das Gehäuse mit Riffeln *c* versehen. Ein Handrad dient zur Regulierung des Kegels *b*, der durch die Riemenscheibe *l* angetrieben wird. *f* ist die Aufgabevorrichtung. Das Zerkleinern erfolgt durch gegenseitiges Zerreiben der Materialien wodurch die Fasern in möglichst großen Aggregaten erhalten bleiben, was für die Stärkefabrikation wichtig ist.

d) Gewinnung der Rohstärke. Die von den Sieben kommende Stärkemilch ist naturgemäß noch verunreinigt mit feinen Holzfaseranteilen, Eiweißstoffen und erdigen Substanzen und muß möglichst schnell vom Fruchtwasser geschieden werden. Da die Stärkekörner spezifisch schwerer sind als Wasser, kann man sich dieser Eigenschaft bedienen, um die Stärke absitzen zu lassen. Dies geschieht bei ruhendem Wasser entweder in Holzbottichen mit übereinander angeordneten Löchern, die durch Stöpsel verschlossen sind und nach einer Ruhe von 10–12 Stunden von oben nach unten der Folge nach geöffnet werden können, um das stärkefreie Wasser abzulassen, oder in gemauerten bzw. zementierten Absatzgruben, aus denen das überstehende Fruchtwasser abgehebert wird. Durch geeignete Rührvorrichtungen wird die Stärke nötigenfalls nochmals mit frischem Wasser aufgeführt.

Eine weitere Methode ist das Fluten- oder Rinnensystem. Hölzerne oder gemauerte, bis 30 *m* lange Absatzrinnen mit einem gelinden Gefälle von etwa 5 *mm* pro *m* lassen die Stärkemilch langsam abfließen und die Stärke sich abscheiden.

In neuerer Zeit haben sich immer mehr Zentrifugen (s. d.) in den Stärkefabriken eingebürgert, weil nur sie imstande sind, eine lange Berührung der Stärkekörner mit dem Fruchtwasser zu vermeiden.

e) Reinigen der Rohstärke. Diese wird mit etwa 50 % Wassergehalt, Zentrifugenstärke mit 40–45 %, gewonnen und enthält auch bei bester Arbeit noch 1 % Verunreinigungen, die die Farbe beeinträchtigen. Man reinigt die Rohstärke durch Waschen in runden oder eckigen Waschbottichen, sog. Laveuren, mit aushebbaren

Rührwerken. Diese Gefäße haben geeignete Ablaufvorrichtungen zum Entfernen der Waschwässer und vielfach noch Stöpselkästen mit Abschlämmluken zum Abschlämmen der abgesetzten Stärke. Zweckmäßiger benutzt man auch hierfür Zentrifugen.

Die Rohstärke wird mit der gleichen oder doppelten Menge Wasser mehrmals gequirlt und absetzen gelassen, was in 6–10 Stunden erfolgt. Nach ihrem *spez. Gew.* fallen zuerst die großen Stärkekörner mit groben Sandteilen zu Boden und bilden demnach die unterste Schicht; ihr folgen der Hauptteil guter Stärke und schließlich die kleinen Stärkekörner, welche noch beträchtlich Eiweißstoffe, feine Holzfasern und Stippen (Kohle- und Staubeilchen) als Verunreinigungen enthalten (Schlammstärke). Oft erleichtert man das Absitzen der Stärke durch Chemikalien (Natronlauge, Schwefelsäure, schweflige Säure), die ihrerseits wieder ein weiteres Waschen erfordern. In den meisten kleineren Fabriken ist mit der Gewinnung der gewaschenen Stärke der Fabrikationsgang geschlossen („grüne Stärke“ mit etwa 50 % Wasser).

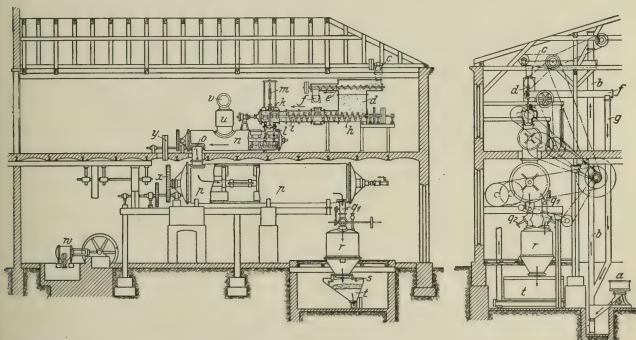


Abb. 215. Kontinuierlicher Vakuum-Stärketrockner der MASCHINENFABRIK EMIL PASSBURG, Berlin.

f) Trocknen der Stärke. Zur Erzielung einer haltbaren Handelsware muß die Stärke auf einen Wassergehalt von 20–22 % gebracht werden; die „grüne Stärke“ wird nochmals mit Wasser behandelt, dann meist zentrifugiert und auf Horden (s. Bd. III, 764, Abb. 336) oder einem Tuch ohne Ende (Bd. VIII, 616, Abb. 216) getrocknet. Bei dem letzteren wird die Stärke auf endlose Tücher gebracht, die über Rollen laufen; sie muß dadurch in dünner Schicht einen langen Weg zurücklegen, der sie durch warme Luft führt. Der moderne Betrieb bevorzugt Vakuumtrockenapparate. Eine Einrichtung, wie sie E. PASSBURG, Berlin, für diese Zwecke baut, ist unter Dextrin, Bd. III, 765, Abb. 337 eingehend beschrieben. Der daselbst abgebildete Trockner arbeitet aber diskontinuierlich; in Abb. 215 ist ein kontinuierlicher Stärketrockner nach D. R. P. 280 035 der gleichen Firma wiedergegeben, der für eine Leistung von 50 000 kg Naßstärke in 24 Stunden gebaut und seit einiger Zeit in Betrieb ist.

Aus den Schleudern *a* wird die Naßstärke in eine Sammelschnecke geworfen, die die Stärke dem Becherwerk *b* zuführt. Es hebt die Stärke auf die Zuführungsschnecke *c*, von welcher aus sie in den Sammeltrichter *d* gefördert wird. Auf diesem befindet sich eine zweite Schnecke *e*, welche den Überschuß bei unregelmäßigem Betrieb wieder zurück in die Schnecke *f* durch das Fallrohr *g* nach unten drückt. Aus dem Trichter *d* gelangt die Stärke durch die offene Bandschnecke *h*

unter geringer Pressung bis zum Zuführungsstutzen *i*. Hierbei wird sie aber so weit zusammengedrückt, daß ein freier Durchgang der Luft durch die Stärke nicht möglich ist, sondern sich an der Stelle *i* ein Stärkepfropfen bildet. Dieser und eine große Menge der Schnecke *h* sorgen für einen teilweisen Abschluß und eine teilweise Zurückhaltung der Luft nach dem Trockenapparat. An das Mundstück *i* ist das Gehäuse *k* angeschlossen mit dem darunter befindlichen Ventil *l*. Dieses Ventil wird periodisch durch ein Daumenrad mit kurzem Ruck geöffnet und geschlossen durch die Feder *m*. Bei dem jeweiligen stoßweisen Öffnen gelangt eine kleine Menge Stärke in den Vortrockner *n*. Durch das plötzliche Öffnen und Schließen in Gemeinschaft mit dem Stärkepfropfen wird verhindert, daß größere Mengen Luft gemeinsam mit der Naßstärke in den Vortrockner gelangen. Aus dem Vortrockner *n* gelangt die Stärke durch den Stutzen *o* in den Haupttrockner *p*. Sowohl der Vortrockner als auch der Nachrockner besitzen doppelwandige Dampfmäntel für Abdampfheizung und ein heizbares Rohr und Schaufelarme. Durch die Wirkung des Schaufelwerkes fließt die Stärke langsam durch den Haupttrockner *p* bis zu dem Überlaufstutzen *q*¹ bzw. *q*² in das Ausfüllgefäß *r*. Durch Schaufenster kann man dessen Füllung beobachten. Ist das Gefäß gefüllt, so werden die Überlaufstutzen geschlossen und durch Öffnung der großen Auslaßklappe *s* die trockene Stärke in den Sammeltrichter entleert. Aus diesem wird sie durch besondere Transportmittel den Sichtmaschinen zugeführt. Die bei der Trocknung im Haupttrockner *p* entweichenden Brühdämpfe bewegen sich im Gegenstrom zu der Naßstärke, so daß die puderförmige Staubstärke sich wieder in der Naßstärke ablagert und dort zurückgehalten wird. Die Brühdämpfe gehen weiter durch den Stutzen *o* über dem Vortrockner *n* zum Brühdom *u*. Dort wird die Hauptmenge etwa mitgerissener Stärke noch zurückgehalten, die nun durch die Brüdenrohrleitung *v* über einen Sicherheitsstaubfänger zur Kondensation geleitet wird. Die Kondensation ist hier nicht weiter gezeichnet. An den Kondensator ist zur Aufrechterhaltung der Luftleere die Luftpumpe *w* angeschlossen. Die Schaufelwerke der beiden Trockner werden durch Zahnradvorlege *x* und *y* angetrieben.

Trockenstärke. Das auf die eine oder andere Weise getrocknete Produkt ist die Kartoffelstärke des Handels, eine krümelige oder feinpulverige Masse, die zur Gewinnung von Kartoffelmehl noch gemahlen und gesichtet wird. Durch diesen Vorgang werden auch gleichzeitig die verbliebenen Verunreinigungen entfernt; bei normaler Leistung soll die Grießbildung 1% nicht übersteigen.

Abfallstärke. Wir haben zu unterscheiden zwischen Schlammstärke und Stärkeschlamm. Die erstere, auch wohl Schabestärke genannt, setzt sich überall dort als abschabbare Schicht ab, wo das Absitzen oder Ausschleudern der Stärke geschieht, also in den Absatzkästen, Fluten und Bottichen als oberster Belag und in den Zentrifugen auf der Innenseite des Stärkekuchens. Sie besteht neben den aus den Kartoffeln stammenden Verunreinigungen aus kleinen Stärkekörnern, deren Prozentgehalt sehr weitgehend schwankt. Die Abfallstärke hat kein rein weißes Aussehen mehr, sondern ist von gelbbrauner bis graubrauner Farbe und hat einen mehr oder weniger ausgesprochenen Buttersäuregeruch.

Der Stärkeschlamm ist das letzte Produkt aus den Absatzgruben und ist mit Sand und organischen Substanzen derartig versetzt, daß sein Stärkegehalt unter 50% liegt. Beide Abfallstärken können natürlich durch wiederholtes Waschen mit viel Wasser und Passieren sehr feiner Siebe noch auf Primastärke verarbeitet werden; vielfach benutzt man sie indes zu geringeren Sorten Stärkezucker, wie sie als Nährstoff in Gärungssessigfabriken (Bd. IV, 734) zur Herstellung von technischer Milchsäure (s. Bd. VIII, 130 und *Z. f. Spirit.* 1913, 13) verwendet werden.

Das Verarbeiten von Schlammstärke zieht die Verschlammung der Siebvorrichtungen nach sich. SAARE (*Z. f. Spirit.* 50, 437 [1898]) hat wohl zuerst Schlammproben analysiert, die die Maschen der Siebe verstopft hatten. Er fand folgende Zusammensetzung:

Wasser	12,21%	12,50%	12,30%
Trockensubstanz	87,79%	87,50%	87,70%
Asche	6,25%	25,02%	34,41%
Organische Substanz	81,54%	62,48%	53,29%
" " eiweißartig	60,67%	38,82%	34,44%
" " stickstofffrei	20,87%	23,66%	15,85%

Darnach besteht der Schlamm in der Hauptsache aus eiweißartigen Körpern, und es liegt auf der Hand, daß sich ein solcher Besatz schließlich in Form von Krusten

ansetzen kann. Die Eiweißkörper rühren jedenfalls her aus den schleimigen Protoplasmamassen der Kartoffelzellen. Ein weiterer Bestandteil des Schlammes ist das sich abscheidende Eisenphosphat eines eisenhaltigen Betriebswassers. Dieses Phosphat kann sich leicht bilden aus den phosphorsauren Salzen des Fruchtwassers. Als gutes Reinigungsmittel für derartige Verschlämmungen gilt eine 2% ige Lösung von Natriumhydroxyd, das die Eiweißstoffe teilweise aufzulösen vermag, wenigstens sofern die Siebe aus Phosphorbronze bestehen. Für frischen Schlamm wird eine schwache Sodalösung empfohlen; bei Seidengaze dagegen bleibt nur die Piassavabürste.

Abfälle der Kartoffelstärkefabrikation. Als solche gelten das Abwasser (Fruchtwasser und Waschwasser) und die Kartoffelpülpe. Man rechnet auf 100 Ztr. Kartoffeln 50–120 cbm Abwasser; es enthält Zucker, Säuren und Aminverbindungen, Eiweiß, Gummi, Mineralstoffe und dient als Berieselungswasser für Wiesen (s. auch Abwasser, Bd. I, 43). Es irgendwie industriell auszunutzen (Fällen der Eiweißstoffe), ist bisher nicht geglückt.

Die Pülpe besteht aus der Korkrinde und Cellulose neben etwas Stärke; sie ist in frischem Zustande eine feuchte gelbliche bis bräunliche Masse von etwa folgender Zusammensetzung (*Z. f. Spirit.* 1914, 3, 30): Wasser 88,30 %, Fett 0,21 %, Asche 0,56 %, Protein 1,26 %, Rohfaser 1,91 %, stickstofffreie Extraktivstoffe 7,76 %. Nach SAARE erhält man von 100 Ztr. Kartoffeln 75 Ztr. Pülpe mit 6 % Trockensubstanz. Sie wird entweder naß verfüttert oder gepreßt und hierauf getrocknet. Das Preßwasser enthält gleichfalls noch Stärke. Pülpepressen liefern UHLAND, Leipzig; BÜTTNER, Ürdingen; ASTON, Burg b. Magdeburg; HARTMANN, Berlin; SCHMIDT, Küstrin.

Trockene Pülpe hat nach PAROW (*Z. f. Spirit.* 1916, 17, 173) folgende mittlere Zusammensetzung: Wasser 14,00 %, Rohprotein 3,4 %, Fett 0,1 %, Rohfaser 8,8 %, Salze (Mineralstoffe) 5,5 % und stickstofffreie Extraktivstoffe 68,2 %. Nach der Analyse ist die Pülpe mit über 60 % Kohlehydraten als ein gutes Futtermittel anzusprechen. Um leichteres Trocknen zu erzielen, setzt man gern etwas Kalk zu.

Betriebswasser. Es werden die Anforderungen eines guten Trinkwassers gestellt; im besonderen aber soll es frei von Eisen sein, das Stärke leicht gelb färbt. Dagegen ist die „Härte“ des Wassers auf das Absitzen der Stärke ohne Einfluß (*Z. f. Spirit.* 42, 395 [1919]; vgl. Statistik).

Ausbeute. Neben der reinen Handelsware (Primastärke) gewinnt man noch je nach dem Grad ihrer Verunreinigungen Sekunda-, Tertia-, Schlammsstärke und endlich Stärkeschlamm. Aus 100 dz Kartoffeln kann man 10–25 dz Trockenstärke erhalten; die Ausbeute beträgt etwa 10–12½ % Primastärke, 1–1½ % Sekunda- und 1–2 % Schlammsstärke und etwa 5 % wasserfreie Pülpe.

Die Ausbeute an Stärke ist neben anderen Faktoren hauptsächlich von der Leistung der Zerkleinerungs- und Auswaschapparate abhängig. Ist die Zerkleinerung der Kartoffeln mangelhaft, so resultiert ein grobes, schwartenreiches Reibsel, in welchem eine übermäßig große Zahl von Kartoffelstücken vorhanden ist. Diese bestehen aus vielen, von den Zähnen der Sägeblätter einer Reibe oder den Mahlf lächen eines Mahl ganges nicht zerrissenen Kartoffelzellen. In letzteren wiederum ist aber noch gewinnbare Stärke in zahlreichen kleinen und größeren Stärkekörnern vorhanden. Diese Stärke nun geht der Ausbeute verloren; sie verbleibt in der Pülpe, erhöht allerdings etwas ihren Futterwert, erniedrigt indes unter allen Umständen mehr oder weniger die Rentabilität der Betriebsanlage. Arbeitet ein Auswaschapparat ungenügend, d. h. wird in dem Reibsel frei vorhandene Stärke nicht vollständig ausgewaschen, so geht sie ebenfalls in die Pülpe über, und die Nachteile sind dieselben wie bei einer unbefriedigenden Arbeit der Zerkleinerungsapparate. Bei der Aufstellung der genannten Apparate ist es daher für den Stärkefabrikanten von großer Bedeutung, solche Maschinen zu wählen, welche ihm die größte Leistung ermöglichen. Ebenso wichtig ist es aber auch sowohl für den Stärkefabrikanten als auch für den Maschinenfabrikanten, zu wissen, welche Ansprüche an einen Apparat der erstere zu stellen berechtigt und der andere zu erfüllen verpflichtet ist oder gewähleisten kann. Nach den Untersuchungen von SAARE, PAROW und MATZDORFF ist der Stärkefabrikant berechtigt, von einem guten Zerkleinerungsapparat eine Pülpe zu verlangen, welche bei Verarbeitung von stärkearmen Kartoffeln höchstens 55 % gebundene, wasserfreie Stärke und bei Verarbeitung von stärkereichen Kartoffeln höchstens 60 %, bezogen auf Pülpetrockensubstanz, enthält.

Die Leistungsfähigkeit der Auswaschvorrichtungen ist fast bis zur Grenze der Möglichkeit gesteigert worden. Während noch SAARE und PAROW eine Pülpe als gut ausgewaschen ansahen, wenn sie nicht mehr als 0,3 bzw. 0,5% auswaschbarer feuchter Stärke (mit 50% Wasser) enthielt, und daraufhin auch einen Auswaschapparat, der solche Pülpe lieferte, als gut bezeichneten, werden heute von Maschinenfabriken Vorrichtungen geliefert, bei denen diese Abgänge, stets auf eine Verarbeitung von 100 Ztr. Kartoffeln bezogen, nicht mehr als 0,09–0,1 Ztr. betragen. Und demzufolge gilt es heute als Norm für eine modern eingerichtete Stärkefabrik, daß ihre Auswaschvorrichtungen nicht mehr als 0,1% auswaschbarer, feuchter Stärke (50% Wasser) in der Pülpe belassen. Bei kleineren Betrieben beschränkt man diese Forderung gerechterweise auf 0,15 Ztr.

Einiges Interesse bieten die Stärkeausbeuteversuche, die PAROW (*Z. f. Spirit.* 1909, 4; 1910, 8) in Gemeinschaft mit NEUMANN bzw. MATZDORFF mehrere Jahre lang angestellt hat. Die Ergebnisse sind in Tabellen übersichtlich vereinigt. Bis in die kleinsten Einzelheiten geben diese Aufschluß über den Verbleib der Haupt- und Nebenprodukte. Die Ausbeutemöglichkeiten zu kennen, liegt im Interesse jedes Stärkefabrikanten. PAROW hat in Anlehnung an die bekannte Tabelle von BEHREND, MAERCKER und MORGAN (1879), erweitert von FOTH (1907), und mit Rücksicht darauf, daß bei der Bestimmung des Stärke- und Trockensubstanzgehalts der Kartoffeln nach dem *spez. Gew.* bei der Fabrikation von Stärke der Zuckergehalt in Abzug gebracht werden muß, folgende Tabelle ausgearbeitet:

Stärkefabrikation.

Gewicht von 5 kg Kartoffeln unter Wasser g	Spez. Gew.	Trockensubstanz %	Stärkewert %	100 Ztr. Karto geben feuchte Stärke mit 50% Wasser Ztr.	100 Ztr. Kartoffeln geben Hande ssstärke mit 20% Wasser Ztr.
290	1,0616	15,75	10,0	14,0	8,4
300	1,0638	16,22	10,5	15,0	9,0
310	1,0661	16,71	11,0	16,0	9,6
320	1,0684	17,20	11,4	16,8	10,1
330	1,0707	17,70	11,9	17,8	10,7
340	1,0730	18,19	12,4	18,8	11,3
350	1,0753	18,68	12,9	19,8	12,0
360	1,0776	19,17	13,4	20,8	12,5
370	1,0799	19,66	13,9	21,8	13,1
380	1,0822	20,16	14,4	22,8	13,7
390	1,0846	20,67	14,9	23,8	14,3
400	1,0870	21,18	15,4	24,8	14,9
410	1,0893	21,68	15,9	25,8	15,5
420	1,0917	22,19	16,4	26,8	16,1
430	1,0941	22,70	16,9	27,8	16,7
440	1,0965	23,22	17,5	29,0	17,4
450	1,0989	23,73	18,0	30,0	18,0
460	1,1013	24,24	18,5	31,0	18,6
470	1,1038	24,78	19,0	32,0	19,2
480	1,1062	25,29	19,5	33,0	19,8
490	1,1086	25,81	20,0	34,0	20,4
500	1,1111	26,34	20,6	35,2	21,1
510	1,1136	26,88	21,1	36,2	21,7
520	1,1161	27,41	21,7	37,4	22,4
530	1,1186	27,95	22,2	38,4	23,0
540	1,1211	28,48	22,7	39,4	23,6
550	1,1236	29,02	23,3	40,6	24,3
560	1,1261	29,55	23,8	41,6	25,0
570	1,1286	30,09	24,3	42,6	25,6
580	1,1312	30,64	24,9	43,8	26,3
590	1,1338	31,20	25,4	44,8	26,9
600	1,1364	31,76	26,0	46,0	27,6

Verwendung s. S. 599.

2. *Weizenstärke*. Die Körner sind meist einfach, linsenförmig oder kugelig; der Kern liegt im Zentrum, die Schichten verlaufen konzentrisch, beide indes selten sichtbar. Die Korngröße schwankt zwischen 0,002–0,04 mm. Zusammengesetzte Körner kommen nur im Sameneiweiß vor.

Das Rohmaterial bildet der Weizen, *Triticum vulgare*, Familie der Gramineae, der in allen Erdteilen kultiviert wird. Für die Fabrikation eignen sich nur *Triticum vulgare*, *T. turgidum* und *T. spelta*. Nach Art des Kornes unterscheidet man:

1. harten glasigen Weizen mit dichtem, hornartigem Korn (wenig Stärke, viel Kleber);

2. weichen Weizen mit weichem, mattweißem Korn (viel Stärke, wenig Kleber);
3. halbharten Weizen (mittlerer Gehalt an Stärke und Kleber).

Das Korn enthält unter der Samenhülle den Mehlkörper und den Keim. Über seine Zusammensetzung s. Bd. I, 653. Der Gehalt an Reservestärke wird mit rund 65 % angegeben; der Kleber (Gemisch von Proteinstoffen) schwankt zwischen 7 und 8 % des Korngewichts. Dieser Kleber, unlöslich in Wasser, erschwert die Abscheidung der Weizenstärke sehr.

Die Darstellung der Weizenstärke geschieht nach dem Gärverfahren (Hallesches) oder dem Verfahren ohne Gärung (Süßes, Ungarisches oder Elsässer Verfahren).

Das Gärverfahren. Der Weizen wird mehrere Tage lang eingequollen, bis Quellreife eintritt, d. h. das Korn sich zwischen den Fingern leicht zerdrücken läßt, wonach auch der Kleber zu einer plastischen Masse verarbeitet ist. Hierauf wird das Korn zerquetscht und unter Zugabe von Wasser das Ganze der Gärung überlassen. In etwa 2 Wochen ist die alkoholische Gärung bis zur Buttersäuregärung vorgeschritten und die ganze Masse mit Schimmelpilzen überwuchert. Der Kleber ist teilweise in lösliche Verbindungen übergeführt, teilweise ungelöst geblieben, aber doch so verändert worden, daß die Stärke nun leicht abgeschieden werden kann. Das Verfahren findet kaum mehr Anwendung.

Verfahren ohne Gärung. Die Quellung des Kornes geschieht in gleicher Weise. Nach dem Zerquetschen des Kornes, wodurch der Mehlkörper völlig frei wird, bedient man sich zum Ausbringen der Stärke eines sog. Körnerextrakteurs, welcher ähnlich wie eine Knetmaschine wirkt. In der Hauptsache besteht die Vorrichtung aus einer horizontalen, mit starken Armen besetzten Welle, die sich innerhalb eines nahezu zylindrischen Gefäßes dreht, dessen Mantel aus durchlochem Kupfer- oder Messingblech gebildet ist. An den Stirnwänden befinden sich Stopfbüchsen, welche zugleich der Welle als Lagerung dienen. Konzentrisch mit dem inneren durchlöcherten Mantel befindet sich ein zweiter geschlossener Blechmantel, der die extrahierte Stärkemilch auffängt und zu ihrer Ableitung mit Stutzen und Hahn versehen ist.

An der Stirnseite der Maschine ist eine Klappe angebracht, nach deren Öffnung der Kleber und die Hülsen fast automatisch von dem Extrakteur ausgestoßen werden. Die Welle samt den Rührflügeln kann ohne besondere

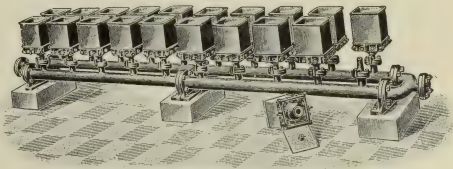


Abb. 216. Nutschapparate zur Gewinnung von Stärkeblöcken von W. H. UHLAND G. M. B. H., Leipzig.

Umstände herausgezogen werden. Durch Bearbeitung des zerquetschten Kornes mit Wasserstrahlen wird die Stärke ausgewaschen; die Stärkemilch tritt durch den inneren Siebmantel aus und sammelt sich in einer Mulde. Das Waschen wird beendet, wenn das Wasser klar abläuft.

Die weitere Behandlung (Waschen oder Zentrifugieren) der Milch ist der von Kartoffelstärke ähnlich.

Wesentlich anders verläuft die Entwässerung der Stärkemilch, falls man die Zentrifuge vermeidet. Die Entwässerungsapparate, von denen die Abb. 216 ein System UHLAND zeigt, sind Nutschapparate; sie sind gebräuchlich für Mais und

Weizen, aber auch für Kartoffel anwendbar. Ihr Zweck ist, aus flüssiger Stärke (Stärkemilch) das Wasser zu entfernen und gleichzeitig Würfel oder Kuchen zu formen. Die Dauer der Entwässerung ist länger; doch erhält man Stärke mit einem tadellosen Bruch (Nutsche, Bd. V, 541). Dieser Luftsauge-Entwässerungsapparat besteht aus rechteckigen Formen, deren Innenraum der Größe der Stärkeblöcke entspricht und welche mittels eines eingeschlifften Konus auf den Ablaufrohren ruhen, die mit der zur Erzeugung der Luftleere dienenden Luftpumpe in Verbindung stehen. Die Formen besitzen Mäntel aus präpariertem Gummi mit darüber gesteckten Schutzhülsen und am Boden eine mit Filterstoff bezogene Siebplatte, welche wohl dem abgesaugten Wasser Durchgang läßt, die Stärkekörnchen jedoch zurückhält. Die Formen sind abnehmbar und können nach erfolgter Entwässerung auf den auf Rollen laufenden Ausstoßapparat aufgesetzt werden, wobei die Siebplatten mit den Stärkeblöcken ausgehoben werden.

Die feuchte Masse wird in die Nutschkästen gebracht, und die Luftpumpe saugt das Wasser in etwa 30 Minuten ab. Die letzte Trocknung geschieht in eigenen Trockenkammern (Strahlenstärke). Übrigens ist es PAROW neuerdings gelungen, auch Kartoffelstärke in „Strahlen“ zu gewinnen.

Bei dem Süßen (Elsässer) Verfahren wird nun noch der Kleber gewonnen. Die Trennung von den Hülsen und Keimen erfolgt in besonderen Kleberwaschmaschinen. Es sind dies Trommeln, welche in mit Wasser gefüllten Kästen rotieren. Der Mantel der Trommel ist durchlocht und innen mit scharfen Spitzen besetzt. Das Wasser dringt aus dem Kasten in das Trommelinnere und spült die spezifisch leichten Hülsen und Keime heraus. Die Kleberanteile ballen sich an den Spitzen zusammen und werden von ihnen wieder zerrissen. Da der Kleber in frischem Zustande sehr empfänglich für Fäulnisbakterien ist, ist es notwendig, ihn möglichst schnell bei niedriger Temperatur zu trocknen. Er wird durch Kleberstreichmaschinen in dünnen Schichten ausgestrichen, zweckmäßiger aber im Vakuum getrocknet (s. Bd. VII, 21). Reiner Kleber kann als Nahrungsmittel dienen; die technische Ware ist als Schusterpapp (Wiener Leim) im Handel und stand stets hoch im Preise.

Zwischen den beiden besprochenen Verfahren bestehen somit nennenswerte Unterschiede. Wohl ist bei dem Halleschen (Gär-) Verfahren die Ausbeute an Stärke größer; der Betrieb ist indes sehr lästig. Angenehmer und durch die völlige Gewinnung des wertvollen Klebers rentabler ist das Elsässer Verfahren. Die Ausbeute nach dem Gärverfahren kann auf 58–60 % Primastärke und 5 % Sekundastärke angenommen werden, bei der Methode ohne Gärung 40–50 % Prima-, 10–15 % Sekundastärke und 5–6 % Kleber.

Endlich sei noch des MARTINSchen Verfahrens gedacht. Hier ist Ausgangsmaterial Weizenmehl. Dieses wird mit etwa der Hälfte des Gewichts Wasser zu Teig geknetet, wozu sich namentlich Schaufelknetmaschinen (Bd. VIII, 169) eignen. Das Auswaschen der Stärke erfolgt in besonderen Apparaten, den sog. Mehlextraktoren. Diese besitzen zum Ausbreiten, Wenden und Zerteilen des Teiges eine kannelierte Walze, die auf einer ebenfalls kannelierten Unterlage eine hin- und hergehende Bewegung macht und den Teig in möglichst großer Fläche unter den zum Auswaschen der Stärke dienenden Wasserstrahlen ausbreitet. Die Stärkemilch fließt durch Siebbleche ab, welche sich zu beiden Seiten an das Walzenbett anschließen. Das Verfahren liefert reichlich Sekundastärke.

Nach KEIL (*D. R. P.* 102 465; BÄUMERT, *Z. angew. Ch.* 1900, 805) kann man die Stärke aus dem Weizenmehl (25 kg) mit Wasser (25 l) auswaschen, dem 0,2 % Kalk zugesetzt ist, unter Verwendung von Zentrifugen, wobei die Primastärke sich

an der Wand der Zentrifuge abscheidet, die Kleberstärke und der Kleber die innere Schicht bildet. KLOPPER (*D. R. P.* 187590) setzt dem Weizenmehl beim Einteigen etwa 1 % Natriumchlorid zu, wodurch das Kleberzellgewebe nicht gelöst wird. Beim Zentrifugieren läßt sich sehr gute Primastärke abschleudern und aus der Kleberstärke durch Auswaschen weißer Kleber gewinnen.

Nebenprodukte der Weizenstärkefabrikation. Bei der Verschiedenheit der einzelnen Verfahren werden diese Erzeugnisse mannigfaltig sein. Sie sind reich an Nährstoffen und sind als Weizentreiber und Weizenschlempe bekannte Futtermittel.

Abwasser. Diese sind naturgemäß sehr beladen mit Eiweißstoffen und besonders diejenigen vom Halleschen Verfahren mit Fäulnisbakterien. Für schleunige Ableitung ist Sorge zu tragen.

Verwendung. Im Handel befindet sich Weizenstärke in Form von Pulver Brocken, Strahlen und Stengeln. Das Pulver ist mattweiß; bisweilen wird die Stärke etwas „gebläut“. Sie dient Nahrungszwecken wie Kartoffelstärke, vor der sie kaum Vorteile besitzt. Glanzstärke wird meist durch einen Zusatz von Borax und Stearin zur Stärke hergestellt. Da die Stärke in Borax löslich ist, so durchdringt die mit Glanzstärke hergestellte Lösung das Wäschestück vollständig und lagert sich in den Fasern dann ab.

3. *Maisstärke*. Die Maisstärkekörner sind entweder einfache (polyedrisch oder rundlich) oder zusammengesetzte. Letztere kommen nur im Mehlkörper vor. Charakteristisch ist der große rundliche Kern, der im trockenen Korn durch einen luft-erfüllten Hohlraum ersetzt wird, von dem aus einzelne Risse radial verlaufen. Zuverlässige Angaben über die Korngröße mit Bezeichnung der Varietät existieren nicht; als Mittel kann gelten 0,015–0,02 mm.

Der Mais (*Zea Mais* Linné), Familie der Gramineae, wird sowohl in Amerika als auch in Europa (Ungarn, Rumänien, Südrubland) in verschiedenen Sorten angebaut. Die wichtigsten sind der amerikanische Mais (Pferdezahn) und der ungarische, mehr rötlich gefärbte. Die gesamte Maisernte der Welt wird für 1915 mit 946 701 150 dt angegeben; die Maiseinfuhr nach Deutschland betrug durchschnittlich in den letzten Vorkriegsjahren 550 000 t jährlich.

Über Zusammensetzung von Mais s. Bd. I, 654; der Stärkegehalt des Maiskornes schwankt zwischen 56 und 70 %. Alle Maissorten können zur Stärkefabrikation verwendet werden; doch gibt man der weißen den Vorzug. Besonders geeignet sind Körner mit dünner Schale, kleinem Keim und großem Mehlkörper.

Die Gewinnung der Stärke aus Mais bedingt folgende Operationen: Putzen und Säubern des Maiskornes, Quellen desselben in kaltem Wasser mit oder ohne einen Zusatz von schwefliger Säure, Vorzerkleinerung mittels glatter oder Riffelwalzen oder Desintegratoren, wobei die ölhaltigen Keime nur zerquetscht, aber nicht zerrieben werden. Einweichen der zerkleinerten Masse in schwefliger Säure während 12–24 Stunden, ev. noch länger, je nach der Beschaffenheit des Maiskornes, und das Entfernen der Keime und Hülsen durch Siebe, sowie die Raffinierung der abfließenden Milch auf Feinsieben, wobei die Siebrückstände vom ersten Sieb zur Erhöhung der Ausbeute noch auf Steinen gemahlen werden.

Der Fabrikationsgang ist folgender: Zuerst läßt man die Maiskörner bei einer Temperatur von etwa 50° in Wasser aufquellen, dem $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ % Schwefeldioxyd zugesetzt ist. Über die Herstellung in Schwefelöfen s. Schwefeldioxyd, Bd. X, 149, Abb. 66 ff.

Durch diese Behandlung mit schwefliger Säure werden die vorher geputzten Maiskörner genügend gereinigt. Nach 3–5 Tagen, während deren man für allmähliche

Erniedrigung der Temperatur sorgen muß, tritt Quellreife des Materials ein; es wird sodann in nassem Zustande vorzerkleinert, wozu sich Kegelmühlen besonders eignen.

Die fertig geschrotete Masse wird nun nochmals mit schwefeldioxydhaltigem Wasser behandelt und die Maische sodann auf Schüttelsiebe mit Seidengaze gegeben.

PAROW (Lehrbuch der Stärkefabrikation, 1908, 102/3) verlangt, daß man die Maismaische auf genügende Schwefelung prüfen solle, u. zw. in der Weise, daß man eine Probe filtriert und mit Jodlösung titriert, bis das Filtrat gerade blau gefärbt wird. Eine Maismaische ist genügend geschwefelt, wenn 10 *ccm* von ihr 8–8,5 *ccm* N_{10} -Jodlösung verbrauchen.

Keime und Schalen werden auf den Sieben zurückgehalten. Die Stärkemilch wird in Fluten oder durch ähnliche Verfahren vom Glutenwasser getrennt. Das Gluten (Kleber) umschließt noch viele Stärkekörner; man löst daher wieder durch schweflige Säure und wäscht die sich absetzende Stärke wiederholt aus. Man kann auch nach dem weniger üblichen Alkaliverfahren arbeiten, indem man die in den Fluten sich absetzende Stärke aufquillt und sie mit $\frac{1}{2}\%$ Ätznatron, auf trockene Stärke berechnet, versetzt. Das Endprodukt wird ebenfalls mehrmals gewaschen.

Die von den Auswaschsieben kommende Stärkemilch wird nun direkt oder nach erneutem Zusatz von schwefliger Säure raffiniert und in Konzentriergefäßen durch Absitzenlassen und teilweise Entfernung der Flüssigkeit auf 3–4° *Bé* konzentriert, da diese Konzentration der Stärkemilch für die jetzt folgende Tischarbeit erfahrungsgemäß die günstigste ist. Diese bezweckt, die Stärke auf den Tischen möglichst rein und vollkommen abzulagern, dagegen alle Verunreinigungen fortzuführen. Die Tische haben eine Länge von 30–50 *m* und eine Breite von 0,5–1 *m*. Auf 1 *m* Länge haben sie 4–6 *mm* Gefälle. Der Schwerpunkt der ganzen Stärkefabrikation aus Mais liegt in der Tischarbeit; jede Unterbrechung und Stockung muß vermieden werden; daher muß Rohstärkemilch immer in reichlicher Menge und gleichmäßiger Beschaffenheit vorhanden sein. Der Zufluß muß so reguliert werden, daß die Stärke sich gleichmäßig absetzt und der Kleber fortgeführt wird. Zweckmäßig verwendet man 2 übereinanderliegende Abteilungen von Tischen zu einem System und läßt auf der oberen Abteilung zur Erzielung reiner Stärke rascher laufen. Die ablaufende Flüssigkeit, welche noch ziemlich viel Stärke enthält, läßt man über die unteren Tische gehen und versucht, zunächst sämtliche Stärke zu gewinnen, ohne Rücksicht auf die Qualität. Die auf den unteren Tischen hergestellte, stark mit Gluten verunreinigte Stärke wird noch einmal geflutet, oder man vermischt sie mit der Rohstärke. Ungefähr 85% der Rohstärke lagern sich auf den Tischen ab, während etwa 15% mit den Fluten fortlaufen.

Das Trocknen der Stärke wird anfangs bei einer Temperatur von etwa 37° vorgenommen, indem man die Stärke in Form einer *konz.* Stärkemilch in mit Tüchern ausgelegte Lochkästen bringt und darauf die nach 12–24stündigem Abtropfen erhaltenen würfelförmigen Blöcke entweder direkt in die Trockenkammern befördert oder auf porösen Steinen vortrocknet. Eine gelbe Außenschicht wird als Schabestärke entfernt und nun in verschiedener Weise weiter getrocknet. Es bilden sich größere oder kleinere Stücke, welche als Large bzw. Small lump starch bezeichnet werden; der Rest wird zu Maispuder vermahlen.

In Amerika, welches in der Maisstärkefabrikation die führende Rolle hat, geschieht die Entkeimung des Maiskornes auf nassem Wege. In dem Maiskeim ist in hohem Prozentsatz ein Öl enthalten, und auf die Gewinnung dieses Öles wird besonders Wert gelegt, während man in Deutschland hierauf bis heute noch verzichtet, durch Umstände aber gezwungen sein kann, dieser Ölgewinnung erhöhte Beachtung zu schenken.

Die Amerikaner bringen den Mais, nachdem er in stark verdünnter schwefliger Säure aufgeweicht ist, in eine Entkeimungsmaschine. Die weichen Körner werden darin nur so weit zerdrückt, daß der Keim sich löst und gequetscht, aber nicht zerbrochen wird. Die gesamte Masse kommt dann auf einen Keimseparator, das ist eine lange, schmiedeeiserne Bahn mit Mischschnecken, in der die Trennung durch das verschiedene *spez. Gew.* von Mais und Keim erfolgt. Die Keime werden oben abgeflutet, während der Bruchmais am Boden liegen bleibt und in Stärkemehl überführt wird. Die Keime bringt man auf ein Schüttelsieb mit Wassersprengung, auf dem die ihnen anhaftende Stärke ausgewaschen und in das Hauptsystem zurückgeführt wird. Sie werden sodann getrocknet, zuerst durch Quetschpresse, dann in mit Dampf geheizten Trommeln und kommen hierauf in die Ölpresse. Man verwendet zum Auspressen der Keime keine hydraulischen Pressen, sondern ein kontinuierlich arbeitendes System, die ANDERSON-Ölpresse (Bd. V, 373, Abb. 114, 115). Das gewonnene Öl muß noch raffiniert werden, um für die verschiedenen Zwecke Anwendung finden zu können.

In Amerika verwendet man keine Zentrifugen zum Entwässern oder Raffinieren, sondern bringt die Stärke in einen Wasserbottich mit Rührwerk, in dem sie mehrmals gewaschen und teilweise auch chemisch behandelt wird. Dann erfolgt eine letzte Raffination durch Siebe, worauf die schwerflüssige Stärke aus einem Absatzbottich in hölzerne, an den Seiten durchlöchernte Formen, welche mit Tüchern ausgeschlagen sind, gepumpt wird. Das Wasser tropft ab, die feste Stärke wird den Formen entnommen, in Stücke gebrochen und im Trockenraum getrocknet.

Man gewinnt von dem 3–4% betragenden Ölgehalt des Maiskornes etwa 90%, von der Stärke 60–62%, während man in Deutschland mit einer Ausbeute von 50–57% zufrieden ist. Da das amerikanische Verfahren erheblich größere Ausbeute liefert, wird man auch in Deutschland gut tun, zu diesem überzugehen.

Die Eigenschaften der Maisstärke sind abhängig von ihrer Reaktion. Alkalisch reagierende hat einen Stich ins Gelbliche gegenüber der blendend weißen, sauer reagierenden Stärke. Nach KRIEGER, welcher diese Tatsache bestätigt, kann man reiner Stärke durch Zusatz von Alkali oder Säure jede gewünschte Eigenschaft erteilen. Gelb gefärbte Stärke ist wesentlich reicher an Protein und Fett als eine gute weiße Stärke; die Gelbfärbung der Maisstärke ist also auf eine nicht genügende Reinigung von diesen Stoffen zurückzuführen. Letztere bewirken auch — und es wird dies besonders der Gehalt an Fett tun —, daß die Stärke, mit Wasser befeuchtet, nicht leicht zerfließt. Ferner ergab sich, daß gute Fabrikate von weißer Farbe und Großstückigkeit verhältnismäßig arm an Fett und Eiweiß sind.

SAARE kommt daher zu folgenden Schlußsätzen, die heute in der Regel auch befolgt werden: „Die Trocknung ist langsam und bei allmählich steigender Temperatur vorzunehmen. Es ist mit 20–25° C zu beginnen und die Temperatur nach und nach auf 35–40° C zu steigern. Gründliche Reinigung der Leitungen und Gefäße, möglichst schnelle Verarbeitung der Stärke bis zum Trocknen und unter Umständen starker Zusatz von schwefliger Säure zur Maische und zur Stärkemilch ist erforderlich.“

Untersuchung. Um den Mais auf seine löslichen Stoffe zu untersuchen, ist folgendes Verfahren angebracht: 1 g Mais wird mit etwa 0,25% iger schwefliger Säure über Nacht stehen gelassen und dann mit ebensolcher Säure ausgewaschen, bis das Waschwasser etwa 250 *ccm* beträgt. Der Rückstand wird zur Entfernung des Maisettes mit Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen. Dieses Gewicht, vermindert um das Gewicht der Treber, ist Stärke.

Bei der Berechnung der gewinnbaren Stärke ist nun noch der Eiweißgehalt des Maises zu berücksichtigen. Das Eiweiß hält einen Teil der Stärke von der Gewinnung zurück, indem es, mit

den Stärkezellen verkittet, diese am Absitzen hindert und dadurch die Ausbeute verringert. Man rechnet gewöhnlich auf 1% Protein 1% Stärke als Verlust. Indes läßt die Höhe des Proteins und Fettgehalts des Maiskorns einen Schluß auf die Art, wie er sich verarbeiten läßt, nicht ohne weiteres zu, möglich ist auch, daß die Art der Eiweißstoffe, sofern sie sich mehr oder weniger in Wasser bzw. der gebräuchlichen schwefligen Säure lösen, von Einfluß ist.

Eine Studie über schlecht verkleisternde Maisstärke hat SAARE (*Z. f. Spirit.* 1898, 23, 46) veröffentlicht. Sie bezog sich auf Proben, welche deshalb als minderwertig bezeichnet worden waren, weil sie beim Kochen nicht genügend verdickten, d. h. keine recht feste Kleistermasse gaben. Es stellt sich heraus, daß der Stärke vor dem Zentrifugieren und Trocknen etwas Schwefelsäure zugesetzt worden war, wodurch Großstückigkeit solcher Maisstärke erzielt werden sollte, die bröckelnd ausfällt. Der gewünschte Effekt wurde tatsächlich dadurch erreicht; indes ist dieser Zusatz aus dem Grunde zu verwerfen, weil Schwefelsäure nicht flüchtig ist und während des ganzen Trockenprozesses in der Stärke zurückbleibt. Eine solche Modifikation aber gibt mit heißem Wasser nicht mehr Kleister, sondern eine trübe oder gar klare Lösung.

Wendet man statt der Schwefelsäure die flüchtige schweflige Säure an, so entweicht diese während des Zentrifugierens und Trocknens, und trotz der niedrigen Temperatur des Trockenprozesses werden nur ganz geringe Mengen von Säure in dem Trockengut zurückbleiben.

Nach A. SCHREIB bestimmt man die Klebkraft der Maisstärke in der Praxis wie folgt: 4 g Stärke werden mit 50 cm Wasser in einem Porzellantiegel zu einer Milch angerührt und dann direkt über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner unter ständigem Umrühren in höchstens einer Minute fertig gekocht. Ist der Kleister durchsichtig und fängt an zu schäumen, so entfernt man ihn vom Feuer und rührt noch einige Zeit gut um. Gute Stärke soll nach dem Erkalten festen Kleister geben, der aus dem Schälchen nicht mehr ausfließt. Der Kleister muß, zwischen den Fingern zerrieben, immer klebrig bleiben, darf aber nicht körnig werden. Das Steifungsvermögen der Maisstärke ist nach WIESNER größer als das der Weizen- und Kartoffelstärke. Die vollständige Verkleisterung der Maisstärke tritt bei 75° ein, während bei 65° nur eine starke Quellung erfolgt und bei geringeren Temperaturen eine Veränderung noch nicht zu beobachten ist.

Die Abfälle der Fabrikation (etwa 30%) werden ihres hohen Eiweiß- und auch Fettgehalts halber auf Dampftrockenapparaten getrocknet und als Futtermittel verwertet. Sie enthalten etwa 36% Eiweiß, 20% Fett und 40% stickstofffreie Extraktivstoffe.

Anwendung. Maisstärke dient als Nahrungsmittel gleich anderer Stärke. Maizena und Mondamin sind völlig fettfreie, daher sehr weiße Maisstärke.

4. *Reisstärke.* Die Stammpflanze von Reis ist gleichfalls eine Graminee, *Oryza Sativa*. Sie wird in allen wärmeren Ländern kultiviert. Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Stärke ist Bruchreis.

Das Stärkekorn des Reises erscheint unter dem Mikroskop 5–6seitig, auch wohl 3- oder 4eckig; es besitzt statt des Kernes eine rundliche, oft sternförmige Höhlung. Eine Schichtung ist erst nach Behandlung mit Chromsäure erkennbar. Korngröße 0,003–0,007 mm.

Reis (nicht enthülst) hat etwa folgende Zusammensetzung: Wasser 12,58%, Stickstoffsubstanz 6,30%, Fett 2,42%, stickstofffreie Extraktivstoffe 74,10%, Rohfaser 3,42%, Asche 1,17% (J. KOENIG).

Darstellung. Die Stärkekörner sind im Reis durch Kleber verkittet. Man quetscht deshalb den Reis, weicht in Wasser ein und läßt bei 20° die Maische gären, oder man nimmt die Lockerung mit Säuren oder Alkalien vor.

Gewöhnlich verfährt man folgendermaßen: Der geschälte Bruchreis wird 24 Stunden in 0,3–0,5% iger Natronlauge quellen gelassen, wodurch der Kleber zum Teil gelöst wird. Die Flüssigkeit wird abgezogen, die Lauge ergänzt und nach weiteren 12–24 Stunden der noch feuchte Reis gemahlen. Hierzu benutzt man Mahlgänge (s. Bd. IV, 597). Gewöhnlich sind 2 Mahlgänge nebeneinander zu einer sog. Doppelreismühle derart angeordnet, daß der eine das von ihm abfließende Mahlgut direkt dem andern zuführen kann. Aus einem hochstehenden Bassin läßt man während des Mahlens noch Lauge zufließen, u. zw. das doppelte Gewicht des zu mahlenden Reises. Das Mahlgut wird in Quirlbottichen gerührt und auf Zylindersieben gesichtet. Das gelöste Protein wird durch Säure gefällt und wegen seiner Nährstoffe verwertet. Die Stärkemilch wird zentrifugiert und in der üblichen Weise gereinigt. Für die Entwässerung hat sich der UHLANDSche

Verbund-Entwässerungsapparat bewährt. Abb. 217 veranschaulicht eine Entwässerungsbatterie mit 2 Apparaten und Formkästen mit je 24 Einzelabteilungen. Die Entwässerung erfolgt durch Luftdruck und Vakuum gemeinsam. Die Einzelformen werden gleichzeitig gefüllt, entwässert und ausgelöst; 2 Formkästen jedes Apparates gelangen abwechselnd unter Luftdruck. Ist die Entwässerung beendet, so werden die Blöcke durch Senkung der auslösbaren Grundplatte nach unten aus den Formen herausgezogen.

Die Stärke wird dann in Trockenöfen bei 50–60° vorgetrocknet bis auf 28–30%. Hierauf entfernt man mittels Hand oder Maschinen die an der Oberfläche gebildete gelbe Schicht (Schabe), schlägt die geschabten Blöcke in Papier ein und trocknet sie dann langsam bei niedriger Temperatur, wobei die bekannten Strahlenbildungen auftreten. Die gelben Krusten werden durch Schaben entfernt. Gewöhnlich verbleibt ein kleiner Stich ins Gelbe; man verdeckt ihn durch Zusatz von Ultramarin.

Die Ausbeute an Primastärke beträgt 75%, an Sekunda etwa 5% der Gesamtstärke; die Feuchtigkeit der Handelsware 12–15%. Ebenso hoch kann die Gewinnung der Rückstände angegeben werden.

Verwendung. Reisstärke findet sich im Handel in Pulver, Strahlen und Brocken. Sie wird als beste Stärkesorte angesehen und infolge ihrer guten Kleisterbildung viel in der Appretur gebraucht.

5. *Arrowroot*. Das Rohmaterial liefern die Wurzeln von Marantaceen, *M. arundinacea* und *indica* (Ost- und Westindien). Heute werden die Pflanzen in vielen Tropen kultiviert. Aber auch von vielen anderen Pflanzen kommt Stärke in den Handel unter der gleichen oder ähnlichen Bezeichnung, so z. B. von *Arum maculatum*, *Manihot utilisima*, *Curcuma angustifolia*, *Tacca oceanica*. Alle diese liefern sehr stärkereiche Wurzeln.

	I	II	III	IV	V	VI
Wasser	62,96%	—	67,65%	—	14,41%	—
Stickstoffhaltige Substanz	1,56%	4,21%	1,17%	3,62%	0,79%	0,92%
Fett	0,26%	0,70%	0,40%	1,24%	0,15%	0,18%
Stärke	27,07%	73,08%	28,63%	88,50%	81,03%	94,67%
Zucker	4,10%	11,07%	—	—	—	—
Rohfaser	2,82%	7,61%	1,50%	4,63%	0,87%	1,02%
Asche	1,23%	3,33%	0,65%	2,01%	1,63%	1,90%

Analyse I und II stammt von Marantawurzeln, III und IV vom Wurzelstock von *Iatrophä Manihot*, V und VI ist Maniokamehl.

Versuche, aus der getrockneten Wurzel Stärke zu gewinnen, sind ohne Erfolg gewesen (MATZDORFF, *Z. f. Spirit.* 17, 197 [1908]).

Handelsmarken. Ostindisches Arrowroot stammt von *Curcuma rubescens*, *C. angustifolia* und *C. leucoxantha*, auch von *Dolichos bulbosus*.

Brasilianisches Arrowroot (Maniok, Manihot, Cassavastärke, Tapioka) stammt von *Manihot utilisima* (*Iatrophä Manihot*) und *M. palmata*. Die Manihot enthält in allen Teilen einen blausäurehaltigen Milchsaft (Jahrb. d. Spirit. 1910, 52).

Bananen- oder Pisangstärke stammt von *Musa paradisiaca* aus Britisch-Guyana.

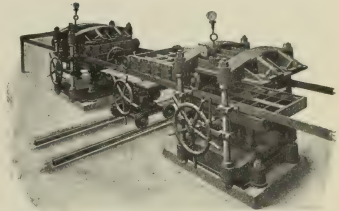


Abb. 217. Verbund-Entwässerungsapparat von W. H. UHLAND, G. M. B. H., Leipzig.

Afrikanisches bzw. australisches Arrowroot liefern *Canna indica* und *C. edulis* (Familie Marantaceae bzw. Cannaceae).

Tahiti-Arrowroot, sog. Taccastärke, stammt von *Tacca pinnatifolia*.

Alle diese Stärkearten sind mikroskopisch leicht vom eigentlichen Arrowroot zu unterscheiden.

Eigenschaften. Die Körner von *Maranta arundinacea* sind einfach, eiförmig, auch abgerundet dreieckig. Der Kern ist in der Mitte gelagert, öfter exzentrisch, entweder dem spitzen oder stumpfen Ende zugekehrt. Größe etwa 0,013–0,05 mm. Curcumastärke besteht aus sehr großem Korn (0,02–0,15 mm); scheibenförmig gestaltet platt, elliptisch im Umriss. Am breiten Ende ist oft ein wurmähnlicher Ansatz sichtbar. Der Kern ist exzentrisch, nahe am spitzen Ende. Stärke von *Manihot utilissima* ist sehr häufig anzutreffen. Meist sitzen mehrere Körner beieinander. Das Einzelkorn ist von pauken- bis zuckerhutförmiger Gestalt. Der Kern liegt nahe dem gekrümmten Ende. Die Korngröße beträgt 0,007–0,03 mm.

Die Gewinnung gleicht völlig der von Kartoffelstärke.

Verwendung. Arrowroot ist ein sehr weißes, feines Mehl. Seine früher reichliche Verwendung als Kindernährmittel (Racahout) hat sich überlebt. Zu feinen Gebäcken wird es mancherorts noch bevorzugt.

6. *Kastanienstärke*. Ausgangsmaterial ist die Kapselfrucht der Roßkastanie, *Aesculus hippocastanus* (Cupuliferen). Die Versuche, aus Kastanien die Stärke zu gewinnen, sind alt. Zum ersten Male wird diese Stärkegewinnung anscheinend im Jahre 1797 erwähnt (Till. Phil. Magaz. 7). Die Angaben über den Gehalt an Stärke schwanken, man begegnet solchen von 24–44 %. Über die Fabrikation älteren Datums berichten JAQUELIN (Jahrb. d. chem. Technol. 1862, 398) und STOLLÄR (Rüb enz. Ind. Öst.-Ung. 1878, 667). GROSS & REMINGTON (*D. R. P.* 114283) teigen die zerkleinerten Kastanien mit sulfithaltigem Wasser an, vergären die löslichen Kohlenhydrate und waschen die Stärke aus. WISCHO (Z. d. Allg. Öst. Apoth. Ver. 1919, 9) zerschneidet die geschälten Kastanien, befreit sie vom Keimling und mahlt sie. Nach Macerieren mit Wasser während 12 Stunden wird abgepreßt und kühlt. Die überstehende Flüssigkeit (saponinhaltig) soll für Waschzwecke gebraucht werden; die sich absetzende Stärke wird mit Wasser gewaschen, bis das dekantierte Wasser nicht mehr bitter schmeckt. Ausbeute angeblich 61½ %.

Unentschieden ist vorläufig noch die Frage, ob, wie WISCHO dies tat, die Kastanien in frischem oder getrocknetem Zustande verarbeitet werden müssen. Auch die Resultate STOLLÄRS (ref. HEIDUSCHKA, *Ph. Zentralh.* 1918, 44) sind nicht deutlich genug, um sie als Arbeitsmethoden gelten zu lassen. Immerhin erscheint es angebracht, sich mit der Frage der Fabrikation zu beschäftigen, nachdem HERTER (Z. ges. Getreidewesen 8, 119–123 [1916]) berechnet hat, daß Tausende von *dz* Kastanienstärke gewonnen werden könnten und daß diese, entbittert, ein geeignetes menschliches Nahrungsmittel bildet. Außerdem soll sich Kastanienstärke zum Steifen der Wäsche gut verwenden lassen.

7. *Sago*. Der echte Sago ist die aus dem Stamme der Sagopalme gewonnene Stärke; sie ist in dem Marke eingeschlossen. Die Sagopalme, *Sagus Rumphii*, *S. farinifera*, *Metroxylon Sagu* und viele Varietäten enthalten beträchtliche Mengen – 1 Stamm oft bis 100 kg – Stärke.

Die Gewinnung der Sagostärke geht so vor sich, daß die Bäume an der Wurzel abgeschlagen, die Stämme in Stücke von 2 m Länge zersägt und in kleinere Stücke gespalten werden. Dann wird aus ihnen das Mark entfernt und daraus wieder die Stärke in üblicher Weise ausgebracht. Die Palmenstärke (Sagomehl) wird

dann in einen gekörnten Zustand gebracht (Sagokörner), indem man sie noch feucht durch Siebe verschiedener Maschenweite drückt; alsdann werden die entstandenen Körner auf Schüttelvorrichtungen gerundet, gesichtet und in eisernen Pfannen über Feuer scharf getrocknet; ein Teil der Stärke wird dadurch verkleistert.

Im Handel ist Sago gekennzeichnet nach Feinheit der Körner und Farbe; die beste Sorte ist der weiße Perlsago (Ostindien). Ein Naturprodukt ist also Perlsago nicht, wie das vielfach angenommen wird. In Wasser quellen die Sagokörner langsam auf; es können dann die Stärkekörner mikroskopisch festgestellt werden. Sagostärkekörner sind von unregelmäßig eirunder Form, meist an einem Ende abgeflacht. Der Kern ist exzentrisch, desgleichen die Schichtung. Typisch sind die oft zusammengesetzten Körner; an einem Hauptkorn befinden sich häufig noch 1–2 flachgewölbte, höckerartige Nebenkörner.

Der größte Teil des Sagos wird indes aus Kartoffelstärke hergestellt. Man verrührt Kartoffelstärke mit Wasser und bringt das Gemisch in den Nutschen auf den richtigen Feuchtigkeitsgehalt, wie solcher zur Flockenbildung nötig ist. Das Flocken erfolgt in Siebtrommeln, in welchen die feuchte Stärke durch Schläger und Bürsten durch ein auswechselbares Sieb getrieben wird. Die so erhaltenen Körner werden dann in den Sagorollmaschinen abgerundet und zu kleinen Kügelchen geformt, die nach dem Trocknen Kartoffelgrauen (Kälberzähne) heißen. Die Flocken von 1–4 mm Durchmesser werden auf Horden ausgebreitet und im Sagodämpföfen mit direktem Dampf glasiert bzw. oberflächlich verkleistert. Die nunmehr glasartig aussehenden Körner werden nach dem Sortieren (Sagosortiersieb) poliert. In sehr sauberer Weise, ohne jede Benutzung von Hand gegenüber dem zweifelhaften exotischen Gebrauch, werden so tadellose Produkte erzielt, die dem „echten Sago“ mindestens gleichwertig sind.

Es ist angeregt worden, den Verbrauch von Reis zu gunsten des Kartoffelsago einzuschränken. Nach MATZDORFF ist die chemische Zusammensetzung von Kartoffelsago folgende: Stickstoffhaltige Stoffe 0,40 %, stickstofffreie Extraktivstoffe 99,08 %, Rohfaser 0,03 %, Rohfett 0,09 %, Asche 0,40 %. Der Reis hat allerdings etwa 8–9 % Eiweiß, das unentbehrlich, aber auch ersetzt werden kann, der Sago enthält dafür aber fast nichts an Rohfaser und bedeutend mehr an Kohlenhydraten. Über die Verdaulichkeit der Kartoffelstärke cf. ROSSMANN (*Z. f. Spirit.* 1918, 1, 5).

Verwendung der Stärke und der Stärkearten. Nasse Stärke dient als Ausgangsmaterial für Stärkezucker, Sirupfabrikation (Kartoffel und Mais). Über die Herstellung von Malzzucker (Maltose) aus Stärke s. Bd. VII, 715. Er wird meistens für die Bonbonfabrikation benutzt. Vielseitiger ist die Anwendung der Trockenstärke: in der Küche, der Nahrungsindustrie, als Kaltleim zum Kleben, in der Appretur, beim Zeugdruck, für pharmazeutische Zwecke. Ein großer Teil (Kartoffel, Mais, Weizen) wandert in die Röstfabriken (s. Dextrin, Bd. III, 749). Vielfach überlegen an Verdickungskraft, oft gleichwertig, steht doch in mancher Hinsicht die Kartoffelstärke den Produkten anderer Pflanzenarten wegen ihres Geruchs nach. Dieser Geruch soll nach dem *D. R. P.* 95765 (SIEMENS & HALSKE, A. G., Berlin) durch Behandeln von Stärkemilch mit Chlor bzw. Chlorwasser sich beseitigen lassen. Im *D. R. P.* 70012 der gleichen Firma ist das Bleichen mit Chlor und Ozon beschrieben; ein Verfahren, das wohl keine technische Verwendung findet.

Lösliche Stärke. Diese Art Stärke ist in den letzten Jahren durch eine große Anzahl von Variationen im Handelsmarkt aufgetaucht, durch welche die Verwendungsmöglichkeit der Stärke noch gesteigert worden ist. Doch nicht alle Typen verdienen

diese Kennzeichnung, viele müssen wissenschaftlich richtiger als „Quellstärke“ deklariert werden. Wesentlich unterscheidet sich lösliche Stärke von gewöhnlicher Handelsstärke nur dadurch, daß sie mit kochendem Wasser keinen Kleister mehr gibt, ohne daß äußerlich das Korn korrodiert erscheint. Sehr gut definiert wird der Begriff „lösliche Stärke“ nach dem D. A. 4, Ergänzungsbuch, 1916: „Ein Gemisch von Stärkeabbauprodukten, im allgemeinen erhalten durch Einwirkung von Säuren, Alkalien oder Oxydationsmitteln auf natürliche Stärke und dadurch gekennzeichnet, daß es löslich ist in heißem Wasser, FEHLINGSche Lösung nicht reduziert und mit Jod eine Blaufärbung gibt. Weißes oder schwach gelbliches Pulver, das sich in siedendem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit löst, die beim Erkalten keine Gallerte bildet. Bereitet man eine Lösung von 1 Tl. löslicher Stärke in 99 Tl. Wasser und mischt 5 ccm davon mit 100 ccm Wasser, so muß diese Mischung durch 1 Tropfen $n/_{10}$ -Jodlösung deutlich blau gefärbt werden. Erhitzt man ferner 5 ccm der Stärkelösung (1+99) mit 5 ccm alkalischer Kupferatratlösung bis zum einmaligen Aufkochen, so darf nicht sofort eine gelbe oder rötliche Ausscheidung erfolgen (reduzierende Stoffe).“ Die Anforderungen sind ziemlich begrenzt, so daß nicht alle Handelsprodukte ihnen genügen werden. Die Reaktion ist außer Betracht geblieben, ebenso die Herkunft der Stärke; lösliche Stärke kann also alkalisch oder sauer und von jeder Stärkeart erzeugt sein. Und dies ist auch bei den Handelssorten der Fall; als Ausgangsmaterial wird die Stärke der Kartoffel vorgezogen.

Die Produkte „lösliche Stärke“ kann man einteilen, sieht man von der Reaktion ab, nach der Art der zur Herstellung dienenden Reagentien: Säure, Alkali, Oxydationsmittel und Salze. Von den zahllosen Verfahren seien die wichtigsten hier aufgeführt:

WROBLEWSKI (B. 30, 2108 [1897]) wendet Kalilauge an, KANTOROWICZ Natronlauge und Salze des Magnesiums und Natriums (D. R. P. 88468, 157 896, 158 861, 166 259, 227 430, 250 405). WULKEN erzielt den Effekt durch Verreiben mit Wasser, dem 2% Ammoniak ($2^0 Be$) zugesetzt ist, und Trocknen zwischen geheizten Walzen (D. R. P. 223 301). THOMAS (Ann. d. Brass. et Dist. 12, 267 [1902]) benutzt Erhitzen unter Druck mit Ammoniak, ebenso wie auch DEBOVE (Ph. Zentrhl. 31, 365 [1890]). Recht gute Resultate gibt das Verfahren von LINTNER (J. pr. Ch. [2] 34, 381), wonach man Kartoffelstärke mit 7,5% iger Salzsäure 7 Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder 3 Tage bei 40° digeriert, die Säure durch Dekantieren mit Wasser entfernt und an der Luft trocknet. Das Präparat ist in heißem Wasser klar löslich. Ein ähnliches Verfahren, aber unter Verwendung von Alkohol, beschreibt FÖRSTER (Ch. Ztg. 21, 41).

BLUMER (D. R. P. 137 330) erwärmt Stärke mit etwa 1% einer flüchtigen organischen Säure (Ameisensäure, Essigsäure) auf 115° und destilliert dann den Überschuß wieder ab (vgl. auch SCHULZE, J. pr. Ch. 28, 324). Die Verwendung derartiger flüchtiger Säuren ist vorteilhafter als die oft vorgeschlagene Anwendung von anderen organischen Säuren wie Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, da diese aus der Reaktionsmasse erst wieder ausgewaschen bzw. neutralisiert werden müssen.

ANTHON (W. J. 1886, 48) empfiehlt Kieselfluorwasserstoffsäure, desgleichen Bayer (D. R. P. 214 244). Die Mitverwendung eines Katalysators bei Einwirkung von organischen und anorganischen Säuren wird häufig vorgeschlagen, z. B. von der ADMINISTRATION DES MINES in Buchsweiler (D. R. P. 227 666), die neben Salzsäure Eisen- und Kupfersulfat nennen.

Salze, wie Ammoniumchlorid in Gemeinschaft mit Formaldehyd, befürwortet HERSTEIN (A. P. 982 673). Permanganat benutzt BREDT (D. R. P. 156 148), Persalze FLICK (D. R. P. 217 336), Perborat STOLLE & KOPKE im D. R. P. 199 753.

Elektrischen Strom unter gleichzeitiger Mitbenutzung von Salzlösungen oder verdünnter Säure will CHARLES HARVEY als geeignet gefunden haben (E. P. 20484 [1909]).

Die D. R. P. 149 588, 168 980 von KINDSCHER sehen die Anwendung von trockener Stärke und Chlorgas vor. Ebenfalls mit Trockenstärke operieren S. & R. HAAKE (Ö. P. 26366). Sie mischen Stärke mit solchen Stoffen, welche entweder infolge ihrer Affinität zum Wasserstoff das in der Stärke enthaltene Wasser zersetzen, indem sie sich mit dem Wasserstoff verbinden und den Sauerstoff freigeben, oder welche bei dem Vermischen mit Stärke zerfallen, wobei der in ihnen gebundene Sauerstoff frei wird. In beiden Fällen wird die Stärke durch den freiwerdenden Sauerstoff oxydiert bzw. lösliche Stärke in trockenem Zustande gebildet. Das Patent benutzt Chlorkalk und Natriumbicarbonat.

MALFITANO und MOSCHKOW (C. r. 154, 443) haben festgestellt, daß aschefreie Stärke, die nach ihrer Ausfriermethode gewonnen worden ist, beim Trocknen allmählich infolge der Wasserentziehung in die lösliche Form übergeht (Ann. d. Brass. et Dist. 18, 409 [1912]). Darauf stützt A. FERNBACH seine Versuche, Stärke durch wasserentziehende Mittel, wie Alkohol oder Aceton, löslich zu machen. Er versetzte einen Überschuß von Aceton mit einer schwachen Stärkemilch und erhielt unter ständigem Umrühren einen flockigen Niederschlag. Diese Stärke stellt, getrocknet, eine weiße, leichte Masse dar, die schon in kaltem Wasser löslich ist, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, und keinerlei Reduktionsvermögen besitzt. Mit Malzauszug läßt sich die Stärke leicht verzuckern.

W. WITTICH (*Kunstst.* 1912, 61) gibt eine Zusammenstellung der Patentliteratur, er hat zahlreiche der obigen Vorschriften nachgearbeitet und bei seiner Untersuchung über „lösliche Stärke“ festgestellt, daß gute, gleichmäßige Produkte nur erzielt werden durch Behandlung von gewöhnlicher Stärke mit Mineralsäuren bei niedriger Temperatur. Nur solche geben klare Lösungen, welche sich im Verhältnis von 5:100 mehrere Tage lang unverändert halten. Der Aschengehalt solcher Stärken ist natürlich bedeutend geringer als der von natürlicher Stärke. Durch trockenes Mischen von Stärke und Säuren oder durch Behandeln der Stärken mit flüchtigen Säuren hat WITTICH lösliche Produkte nicht herstellen können. Ein großer Teil der Stärke wird dabei überhaupt nicht angegriffen. Andererseits bilden sich dabei beträchtliche Mengen Dextrin und reduzierender Zucker, welche beide ja schon an und für sich die Löslichkeit der betreffenden Stärken erhöhen. WITTICH hat nun eine Reihe von verschieden dargestellten Stärken untersucht und gefunden, daß die löslichen Stärken, welche bei niedriger Temperatur durch Behandlung der natürlichen Stärke erhalten wurden, am wenigsten löslich sind. Sie werden mit Jod blau gefärbt, während die mit Säuren erwärmten Stärken mit Jod sich schon violett färbten, also etwas dextriniert waren. Bei der Behandlung von Stärke mit Alkalien werden Produkte erhalten, die mit kaltem Wasser Gallerten geben, die beim Erwärmen sich verflüssigen. Beim Neutralisieren dieser Gallerten mit Essigsäure kann die lösliche Stärke mit Alkohol oder mit Magnesiumsulfat ausgefällt werden. Nach einer neueren Methode wird die in Alkohol oder Aceton verteilte Stärke mit Alkalien behandelt. Auf diese Weise verhindert man die Gallertbildung und erhält lösliche Stärke direkt in Flockenform (vgl. FERNBACH).

Die mit Alkalien erhaltenen Produkte enthalten stets beträchtliche Mengen von Mineralsalzen, die sich wegen der gleichzeitigen Gallertbildung schwer entfernen lassen. Die nach den Oxydationsmethoden erhaltenen Produkte sind noch weniger homogen als die nach anderen Methoden erhaltenen löslichen Stärken.

Verwendung. Da die lösliche Stärke mit heißem Wasser Pseudolösungen gibt, die sich zum Unterschied vom Stärkekleister beim Stehen nicht verändern, so erzielt man damit durchgehende Imprägnierung von Faserstoffen, während Stärkekleister sich nur an der Oberfläche ansetzt. Besonders günstig wirkt sie in der Schlichterei; sie gibt dem Faden Festigkeit, so daß er während des Webens der Reibung besser Widerstand zu leisten vermag. Erwähnenswert ist noch ihre Verwendung in großen Mengen bei der Fabrikation von Oblaten für Genußzwecke (Nürnberger Lebkuchen) und für pharmazeutischen Gebrauch. Die lösliche Stärke gibt nach dem Eintrocknen glatte, glänzende, farblose, elastische Häute, die kaum in kaltem Wasser, gut in heißem löslich sind. Ihre Klebekraft ist geringer als die von Dextrin.

Analytisches. Bestimmung der Stärke in stärkehaltigen Rohmaterialien. Die Bestimmung der Stärke in Kartoffeln nach dem *spez. Gew.* mit den Wagen von PAROW und REIMANN haben wir schon oben gelegentlich der Fabrikation von Kartoffelstärke erwähnt. Die Bestimmung der Stärke auf chemischem Wege basiert auf der Überführung der Stärke in Glucose und Bestimmung derselben mit FEHLINGScher Lösung oder auf deren Vergärung zu Alkohol oder durch Polarisierung (Vereinb. z. einh. Unters. und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln 1898, Heft 1, Berlin). Die Überführung der Stärke in Glucose kann erfolgen durch Inversion mit Salzsäure, durch Behandeln mit Diastase (Methode von MAERCKER-DELBRÜCK) und Invertierung unter Druck (LINTNER). Bewährt hat sich das Diastaseverfahren (vgl. MATZDORFF, *Z. f. Spirit.* 17, 197 [1910]). Über die Bestimmung der Glucose mittels FEHLINGScher Lösung s. *Lunge-Berl* IV, 190, sowie Zucker. Die Polarisationsmethode zur Bestimmung der in Glucose übergeführten Stärke der Gerste hat LINTNER ausgearbeitet, der mit Salzsäure invertiert (*Z. Unters. N. G.* 14, 205; *Z. ges. Brauw.* 30, 109), Stärkefaktor [α] d^{20}_D 200,3°. E. EWERS (*Z. off. Ch.* 11, 407 [1905]) invertiert mit Eisessig, Salzsäure und Wasser, wobei als Drehungsfaktor nach den Untersuchungen von W. GREIFENHAGEN, J. KÖNIG, A. SCHOLL (*Bio. Z.* 35, 194) 183,4° angenommen werden kann. Sehr scharfe Zahlen scheint die Polarisationsmethode nicht zu geben.

Untersuchungsmethoden. Die Zusammensetzung der Handelsstärke geben folgende Resultate wieder:

	Stärkestoff	Eiweißstoff	Fett, Faser etc.	Asche
Kartoffelstärke (MAERCKER) . . .	98,98 %	0,28 %	0,34 %	0,40 %
Weizenstärke (MAERCKER) . . .	97,65 %	0,38 %	1,69 %	0,28 %
Maisstärke (SAARE)	98,85 %	0,65 %	0,20 %	0,30 %
Reisstärke (TOTH)	97,30 %	1,58 %	0,50 %	0,62 %

Die Daten sind bezogen auf wasserfreie Substanz.

Erkennung verschiedener Stärkearten. Daß wir im Mikroskop ein ausgezeichnetes Untersuchungsmittel besitzen, wurde bereits oben erwähnt. An chemischen Methoden kennen wir indes nur wenige Wege: Prüfung der Verkleisterung, Feststellung der Reaktion, Glanz der Stärke (Lüster), Griff (Knirschen zwischen den Fingern). Hier sei eine Arbeit von VOGL (Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genußmittel 1899, Berlin-Wien) erwähnt.

Wir kennen eine Methode zur Bewertung der Marantastärke (Arrowrot). 1 Tl. derselben gibt, mit 50 Tl. Wasser gekocht, einen nach dem Erkalten durchsichtigen (Unterschied von Kartoffelstärke), geruch- und geschmacklosen Schleim, der Lackmuspapier nicht verändert. (Die meisten Stärkearten besitzen eine ausgesprochene Reaktion; sie ist meist sauer.) Wird Marantastärke mit der 10fachen Menge einer Mischung von 2 Tl. Salzsäure 1,124 und 1 Tl. Wasser 10 Minuten lang geschüttelt, so muß sie sich größtenteils wieder abscheiden, ohne eine Gallerte zu bilden und ohne einen krautartigen, an frische, unreife Bohnen erinnernden Geruch zu entwickeln (Prüfung auf Abwesenheit von Kartoffelstärke). Diese Feststellung beansprucht die dänische Pharmakopöe (Ph. Zentr. 1893, 402).

Gut ausgebildet sind hingegen die Untersuchungsmethoden, die sich auf die Bewertung der Qualität im Sinne der Marktfähigkeit beziehen. Von Interesse sind folgende Gesichtspunkte:

Wasserbestimmung. Nach PAROW (Z. f. Spirit. 30, 401 [1913]) wird hierfür die Stärke 1 Stunde auf 50° (um eine Verkleisterung zu vermeiden) und darauf 1 Stunde auf 120° erwärmt. Nach § 3 der Geschäftsbedingungen über den Handel mit Kartoffelstärke soll Primastärke höchstens 20 % Wasser enthalten; solche mit über 22 % ist nicht lieferungsfähig. Feuchte (grüne) Stärke soll nach § 5 nicht mehr als 50 % enthalten. Die Bestimmung der Feuchtigkeit in „grüner“ Stärke wird indirekt, durch Vortrocknung eines größeren Quantums und nachherige Feinwasserbestimmung, vorgenommen. SAARE (Z. f. Spirit. 1884, 550) hat eine schnelle technische Wasserbestimmung in Vorschlag gebracht; sie berechnet den Wassergehalt aus dem spez. Gew. und ist nur für Stärke aus der Kartoffel zuverlässig.

Auf die Apparate von FORNET (Versuchsanstalt für Getreideverarbeitung, Berlin, und KORANT, Berlin-Wilmersdorf) und HOFFMANN (Bd. I, 765, Abb. 293; Z. f. Spirit. 24, 267 [1909]) sei als originelle Schnellbestimmungsapparate hingewiesen.

Stärken anderer Herkunft enthalten meistens nur 12–15 % Feuchtigkeit; sie unterliegen keinen amtlichen Vorschriften, ebenso wenig Minderqualitäten von Kartoffelstärke. Diese werden eben nach ihrem angegebenen Wassergehalt und nach Kaufmuster gehandelt.

Bestimmung des Säuregrades. Dieser wird qualitativ und quantitativ ermittelt. Prima Kartoffelstärke soll technisch säurefrei sein, d. h. 100 g Stärke sollen nicht mehr als 5 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge verbrauchen. Die Titration wird so vorgenommen, daß man 25 g Stärke mit 25–30 g destilliertem Wasser anrührt und unter Rühren 1 Tropfen dieser Milch auf mehrfach zusammengefaltetes Filtrierpapier bringt, wodurch das Wasser abgesaugt wird. Dann gibt man aus einem Glasspitzröhrchen neutrale Lackmuskintur zu und titriert, bis die Färbung mit einer neutralen Kontrollprobe übereinstimmt.

Qualitativ genügt das Aufträufeln von 1–3 Tropfen neutraler Lackmuskintur auf eine glattgestrichene Stärkeprobe (PAROW, Lehrbuch der Stärkefabrikation, Berlin 1908).

Prüfung auf Chlor. Kartoffelstärke soll davon frei sein (Einfluß auf empfindliche Farben). 1 Tropfen Jodjodkaliumlösung, auf Stärke geträufelt, wird bei Anwesenheit von Chlor braun gefärbt.

Prüfung auf Ausgiebigkeit, Verdickungsvermögen. Unter dem Abschnitt „Maisstärke“ haben wir bereits die Methode von SCHREIB kennen gelernt; sie ist speziell für Maisstärke ausgearbeitet, indes auch für andere Stärkearten anwendbar. Die Vorschläge von SAARE, desgleichen von CAPPENBERG, hat MATZDORFF (Z. f. Spirit. 35, 420 [1910]) eingehend erläutert. Über die Prüfung des zu Appreturzwecken bestimmten Kartoffelmehls berichtet V. RARIZZA (Färb. Ztg. 1913, 19). Sie beruht ebenfalls auf der Benutzung eines eigenen Viscosimeters, hier einer Pipette zu 50 ccm, deren Kolben von einem Wasserdampfmantel umgeben ist.

Die Bestimmungen von Fett, Protein, Asche und Sand werden in der üblichen Weise ausgeführt.

Bei der Fabrikation der Kartoffelstärke haben wir indes schon auf die Wichtigkeit der Untersuchungen von Reibsel und Pülpe aufmerksam gemacht.

Bestimmung der auswaschbaren Stärke (SAARE, Über die Kartoffelstärke, Berlin 1897, 516). 1000 g sehr nasse oder 500 g trockene Pülpe werden zunächst durch ein grobes Haarsieb in der Weise ausgewaschen, daß man das Sieb in eine mit Wasser halb gefüllte Schale so weit eintaucht, daß die Siebfläche unter Wasser liegt. Dann nimmt man je eine Handvoll der gewogenen Menge Pülpe, rührt sie tüchtig in dem Wasser über dem Siebboden durch, hebt das Sieb heraus, läßt abtropfen, taucht nochmals ein, rührt in Wasser auf und drückt dann die auf dem Sieb bleibende Pülpe aus und sammelt sie. Ist die Pülpe sehr reich an auswaschbarer Stärke oder hat man Reibselbrei auszuwaschen, so muß man die so einmal ausgewaschene Pülpe nochmals in reinem Wasser in gleicher Weise waschen. Die Waschwässer werden alle aufgerührt, vereinigt und durch ein mit Seidengaze Nr. 15 gespanntes Sieb gegossen, die zurückbleibende Faser nachgewaschen und der auf dem groben Siebe zurückgebliebenen zugefügt. Man drückt die Pülpe dann in einem Stück Seidengaze Nr. 15 gut aus und trocknet sie. Die durch das Sieb abgelaufene Flüssigkeit läßt

man absitzen, entfernt das überstehende Wasser und spült die am Boden ev. abgesetzte Stärke in ein flaches Gefäß, läßt absitzen, gießt das Wasser ab oder filtriert den Bodensatz ab. Die völlig ausgewaschene lufttrockene Pülpe wird bei 105° auf Wassergehalt untersucht und darauf aus der absoluten Trockensubstanz der ausgewaschenen Pülpe und dem Gewicht der absolut trockenen Stärke die Menge der wasserfreien auswaschbaren Stärke bestimmt. Ist die Stärke noch mit viel Faser verunreinigt, so muß diese durch Verzuckerung der Stärke und Wägung des getrockneten Rückstands bestimmt und abgezogen werden.

Bestimmung der gebundenen Stärke. In 3 g der lufttrockenen, völlig ausgewaschenen Pülpe wird eine Stärkebestimmung nach dem Diastaseverfahren von MAERCKER-DELBRÜCK ausgeführt.

Berechnung. 1000 g Pülpe geben 0,195 % auswaschbare Stärke und 16,78 % völlig ausgewaschene wasserfreie Pülpe oder $16,78 + 0,195 = 16,975\%$ absolute Trockensubstanz. In 3 g der lufttrockenen ausgewaschenen Pülpe (19,89 %) wurden 52,50 % Stärke gefunden; in der wasserfreien Substanz sind also $\frac{52,50 \cdot 100}{84,36} = 62,23\%$ und in der frischen Pülpe $\frac{62,23 \cdot 16,78}{100} = 10,44\%$ gebundene Stärke enthalten. Daraus ergibt sich die Zusammensetzung der Pülpe: Wasser 83,02 %, Trockensubstanz 16,98 %, auswaschbare Stärke 0,19 %, gebundene Stärke 10,44 %, Gesamtstärke 10,63 %. Die völlig ausgewaschene wasserfreie Pülpe enthält 62,23 % Stärke. Die auswaschbare Stärke ist von der Gesamtstärke 1,83 %.

Verfälschungen von Stärke. Chemisch kann man an einem Aschengehalt über 1 % schon qualitativ eine solche erkennen (anorganische Bestandteile wie Kreide, Gips, Ton, Schwerspat). Sehr gute Dienste leistet die Verzuckerung der Stärke mit Diastase. Sonst gibt noch das Mikroskop Aufschluß über fremde Beimengungen.

Statistik. Als Hauptproduktionsländer für Stärke kommen in Betracht: Amerika, Belgien, Deutschland, England, Holland, Österreich, Ungarn, Rußland, Italien; Amerika und Deutschland stehen mit einer Gesamtproduktion von etwa je 3 Millionen dz Maisstärke bzw. Kartoffel- und Weizen- und Maisstärke unter den stärkeerzeugenden Ländern an erster Stelle.

Über Kartoffelernte in den wichtigsten Kulturländern s. Bd. I, 789.

Interessant erscheint ein Sonderbericht der kanadischen Regierung über die Kartoffelernte der Welt. Darnach wurden in den 23 Hauptländern der Welt im Durchschnitt des Jahrzehnts 1906/1915 bebaut 35,5 Millionen Acres (zu 40,467 Ar), und der jährliche Ertrag belief sich auf 5132,6 Millionen Bushels (1 Bushel = etwa 50 Pfund). An der Spitze steht Rußland mit 10,5 Millionen Acres, dann kommt Deutschland mit 8 Millionen, Frankreich weist nur 3,794 Millionen Acres auf, die Vereinigten Staaten von Amerika rund 3,45, Österreich 3,12, Ungarn 1,65, England 1,17 Millionen Acres. Was die Ertragsfähigkeit betrifft, so steht Belgien an der Spitze mit einem Ertrag des Acre von 253 Bushels, während Rußland nur 95 Bushels hervorbringt im Gegensatz zu Deutschland mit 204 Bushels Ertrag pro Acre. Dieses steht infolgedessen an der Spitze der Gesamtproduktion, da es 1681 Millionen Bushels Kartoffeln hervorbringt gegenüber Rußland mit nur 1155, Österreich mit 682, Frankreich mit 497, den Vereinigten Staaten mit 333 und England mit 250 Millionen. — Außer für die menschliche Nahrung wird namentlich in Frankreich und Deutschland die Kartoffel für die Fabrikation von Alkohol und Stärke angebaut. Nur 28 % der deutschen Kartoffelernte werden für die menschliche Nahrung verwendet, 40 % für Viehfutter, 12 % für Saatzwecke. Über 50 Millionen Bushels werden zu Stärke und ähnlichen Erzeugnissen verarbeitet. Ungefähr 10 % der Ernte gehen durch Verfaulen zugrunde. — Dies entspricht etwa den tatsächlichen Verhältnissen.

Die letzte amtliche Kartoffelanbaustatistik¹ hatte ohne Elsaß-Lothringen, aber mit den abzutretenden preußischen Gebieten für die Jahre 1913–1918 folgende Anbauflächen und Erntemengen festgestellt:

1913	3321 521 ha	mit	52854 683 t	Erntemenge
1914	3293 887 "	"	44696 408 "	"
1915	3483 795 "	"	52885 181 "	"
1916	2744 650 "	"	24691 170 "	"
1917	2503 551 "	"	34410 982 "	"
1918	2727 544 "	"	29469 718 "	"
1919	2180 793 "	"	21449 186 "	"

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß vom Jahre 1916 ab für die amtliche Feststellung mit einer abgeänderten Erfassungsmethode gearbeitet worden ist, die wesentlich niedrigere Zahlen ergeben hat als die bisher angewandte. Die Anbauflächen lassen sich daher erst vom Jahre 1916 an miteinander vergleichen; rechnen wir für Elsaß-Lothringen rund 50 000 ha Kartoffelanbaufläche, so ergibt sich im Durchschnitt der Jahre 1916/18 eine gesamte Anbaufläche von ungefähr 2 750 000 ha, die jetzt auf rund 2 200 000 ha zurückgegangen ist; das bedeutet eine Verminderung um rund 550 000 ha = 20 %. Berücksichtigt man, daß die Gesamtanbaufläche in ganz Deutschland 26 Millionen ha beträgt, wovon 60 % vom Getreideanbau beansprucht werden, so ist der Ertrag an Kartoffeltrockensubstanz, wie sie für 1913 festgestellt worden ist, ein sehr hoher: diese betrug nämlich 140 Millionen dz gegenüber Weizen mit 46,5 und Roggen mit 122,2 Millionen dz (Trockensubstanz).

Der höchste bisher in Deutschland auf Versuchsfeldern erreichte Kartoffelstärkegehalt betrug 24,6 % oder, auf 1 ha berechnet, 102,1 dz. Der mittlere Stärkeertrag auf 1 ha beläuft sich auf 50–60 dz.

An Stärkefabriken besitzt Deutschland etwa 500, von denen etwa 300 lediglich Kartoffeln verarbeiten. Von diesen haben etwa 50 als Großbetrieb zu gelten, während die anderen landwirtschaftlichen Betrieben angeschlossen sind.

¹ Reichsanzeiger 1919, Nr. 207.

Erhebungen in der Kartoffelstärke- und Kartoffelsagoindustrie für das Betriebsjahr 1910/11¹.

Zahl der Kartoffelstärkefabriken	303
Zahl der Kartoffelsagofabriken	8
	<u>311</u>
An Rohstoffen wurden im Erhebungsjahr verarbeitet:	<i>dz</i>
Kartoffeln eigener Erzeugung	4 153 313
„ fremder Erzeugung, u. zw.:	
inländischer Herkunft	8 761 963
ausländischer Herkunft	374 371
Trockene Kartoffelstärke und Kartoffelmehl lediglich inländischer Erzeugung	151 197
Feuchte Kartoffelstärke (Rohstärke), feuchte Schlamstärke lediglich inländischer Herkunft	681 445
	1000 M.
Wert der verarbeiteten Kartoffeln	38 012
Wert der verarbeiteten Halbfabrikate	9 517

Jahreserzeugung an:		
Kartoffelstärke, u. zw.	Menge <i>dz</i>	Wert (1000 M.)
feuchter Stärke	570 043	5 984
trockener Stärke und Kartoffelmehl	1 737 366	35 495
trockener und feuchter Schlamstärke	36 056	260
Kartoffelsago	23 939	707
Kartoffelgrauen	3 750	120
Löslicher Stärke	16 339	450
Trockener Pülpe	126 121	609
Feuchter und gedämpfter Pülpe	2 329 479	892

Erhebungen in der Mais-, Weizen- und Reisstärkeindustrie für das Kalenderjahr 1911¹.

Maisstärkeindustrie:	
Zahl der Betriebe	15
An Rohstoffen wurden verarbeitet:	<i>dz</i>
Mais europäischer Herkunft	37 507
„ außereuropäischer Herkunft, u. zw.:	
südafrikanischer weißer Natamais	112 904
nordamerikanischer weißer Mais	81 672
weißer Togomais und Mais sonstiger europäischer Herkunft	15 725
Wert der verarbeiteten Rohstoffe (1000 M.)	3 802
Jahreserzeugung an:	Menge <i>dz</i>
Maisstärke, Puder und gebrannter Maisstärke (British Gum)	141 642
Maisrückständen, feuchten	34 362
„ trockenen	63 803

Weizenstärkeindustrie:	
Zahl der Betriebe	26
An Rohstoffen wurden verarbeitet:	<i>dz</i>
Weizen eigener Erzeugung	86
„ fremder Erzeugung, lediglich inländischer Herkunft	7 916
Weizenmehl fremder Erzeugung inländischer und ausländischer Herkunft	220 730
Wert der verarbeiteten Rohstoffe (1000 M.)	5 879
Jahreserzeugung an:	Menge <i>dz</i>
Weizenstärke und Puder	116 965
Feuchter Abfallstärke (Schlempe)	35 049
Kleberstärke	26 672
Kleber zu technischen Zwecken	15 711
Kleber zu Nahrungszwecken	11 221
Anderen Stärkeerzeugnissen	1 765

Reisstärkeindustrie:

Zahl der Betriebe	10
An Reis wurden verarbeitet	338 109 <i>dz</i>
Jahreserzeugung an Reisstärke	255 644 <i>dz</i> = 10 867 000 M.

Außerdem wurden größere Mengen Rückstände (Kleber, trockene und feuchte Abfälle) gewonnen.

Verbrauch von Stärke im Deutschen Reich:

Trockene Stärke:	Erzeugung	Ausfuhr	Verbrauch
1897/98	778 543 <i>dz</i>	242 618 <i>dz</i>	535 925 <i>dz</i>
1910/11	1 737 366 „	588 786 „	1 148 580 „

Es sind also im Deutschen Reich an trockener Stärke verbraucht worden:

	Im ganzen	Pro Kopf der Bevölkerung
1897/98	535 925 <i>dz</i>	1,0 <i>kg</i>
1910/11	1 148 580 „	1,8 „
Differenz	+ 612 655 „	+ 0,8 „

An Maisstärke sind im Jahre 1911 erzeugt worden: 141 642 *dz* = 0,23 *kg* auf den Kopf der Bevölkerung, an Weizenstärke 116 965 *dz* = 0,17 *kg* pro Kopf der Bevölkerung. Der ungefähre Verbrauch läßt sich nur für beide Erzeugnisse zusammen berechnen, weil die deutsche amtliche Ein- und Ausfuhrstatistik die beiden Fabrikate zusammenfaßt. Der Überschuß der Ausfuhr über die Einfuhr stellt sich im Jahre 1911 auf rund 1400 *dz*; es verbleibt also eine Verbrauchsmenge von rund 257 000 *dz* = 0,4 *kg* pro Kopf der Bevölkerung.

¹ Veranstatet vom Reichsamt des Innern.

Die Erzeugung von Reisstärke hat sich im Jahre 1911 auf 255 644 dz gestellt = 0,4 kg pro Kopf der Bevölkerung. Der Überschuß der Ausfuhr über die Einfuhr beträgt 52 500 dz, die Verbrauchsmenge kann daher auf ungefähr 203 000 dz = 0,32 kg pro Kopf der Bevölkerung geschätzt werden.

Ausfuhr (in dz).

	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913
Kartoffel- und Stärkemehl . . .	215 622	143 692	303 032	563 001	462 405	141 399	185 586

Die Hauptabsatzgebiete der deutschen Kartoffelstärke waren (in dz):

	1908	1909	1910	1911	1912	1913
Großbritannien	91 148	166 218	201 121	260 059	96 849	111 982
Spanien	11 963	17 870	39 818	35 828	4 663	17 665
Italien	—	19 109	60 257	41 059	10 340	12 914
Schweiz	7 952	19 880	28 464	21 844	9 132	11 955
Frankreich	—	—	46 757	45 416	—	—
Dänemark	—	—	68 227	54 579	—	—
Vereinigte Staaten von Amerika . . .	15 442	19 555	33 114	21 627	10 115	15 222

Die Jahresdurchschnittspreise schwankten in den Jahren 1903–1911 für feuchte Stärke zwischen 9,29 und 14,50 M., für prima trockene Stärke zwischen 17,61 und 25,06 je 100 kg.

Verhältnisse der Stärkeindustrie einiger außerdeutscher Länder.

Niederlande. 1912 waren 34 Stärke- (Kartoffelmehl-) Fabriken in Betrieb, welche 13 Millionen hl Kartoffeln verarbeiteten. Die Jahresproduktion wird demnach auf durchschnittlich 1,10 Millionen dz Stärke (Kartoffelmehl) berechnet. Wert 12 Millionen fl.

Es handelt sich hier um Generalhandel. Die Einfuhr dient nahezu ausschließlich als Durchgangsverkehr, die Einfuhr zum Eigengebrauch ist ganz bedeutungslos. Aus der Gesamtausfuhr, abzüglich Gesamteinfuhr, sind nach Angabe des niederländischen Ackerbauministeriums die Spezialhandelszahlen für die Ausfuhr errechnet. Während der Kriegsjahre hat sich die Ausfuhr von Kartoffelmehl aus den Niederlanden folgendermaßen gestaltet:

	Insgesamt	Davon nach Deutschland
1914	1 016 684 dz	194 360 dz
1915	1 106 015 "	521 185 "
1916	694 310 "	576 600 "
1917	103 635 "	80 327 "

Das Land hat unter dem Krieg sehr zu leiden gehabt; nur 5 Fabriken konnten 5 Wochen lang mit vollem Betrieb arbeiten. Es wurden daher an Kartoffeln auch nur verarbeitet (in 1000 hl):

1914	1915	1916	1917
10 019	13 023	9285	5157

Früher war Deutschland der einzige Konkurrent mit etwa $\frac{1}{4}$ der niederländischen Produktion Hollands auf dem Weltmarkt, 1914 trat überraschend Japan als solcher auf. Die Preise stiegen in Holland in den Kriegsjahren für Prima-Kartoffelmehl von 12 fl. auf 28 fl. im Jahre 1915 und erreichten 1916 eine Höhe von 60 fl. mit Ausfuhrbewilligung, ohne Ausfuhrerlaubnis von 26 fl.

Großbritannien (in dz):	1908	1909	1910	1911	1912	1913
Einfuhr (Stärke und Dextrin) . . .	649 200	773 700	859 500	1 013 500	874 800	1 084 900
Ausfuhr (Stärke)	42 200	45 200	42 300	43 100	46 700	—

Belgien (in dz):	1908	1909	1910	1911	1912	1913
Einfuhr (Stärke)	36 830	35 350	48 790	59 110	61 340	58 220
Ausfuhr "	11 545	12 056	12 560	12 030	12 650	12 120

Frankreich (in dz):	1911	1912	1913
Einfuhr	4250	5320	5 210
Ausfuhr	6200	6600	12 100

Österreich-Ungarn (in 100 kg):

	1910		1911		1912		1913	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
Reisstärke	3139	10 830	2806	6695	4116	9441	4236	8426
Weizenstärke	140	4 885	90	4004	292	4645	206	5144
Kartoffelstärke	141	1 938	253	3782	93	5446	303	5242
Andere Stärke	1091	1 780	581	778	488	862	309	831

Von den 168 Unternehmungen der Stärkeindustrie des früheren Österreichs befinden sich 159 in der Tschechoslowakei. — Im Jahre 1913 stellte sich die Erzeugung von trockener Stärke allein in Österreich auf rund 600 000 dz.

Italien (in 100 kg):

Einfuhr:	1910	1911	1912	1913
Stärke von Reis	98	160	527	195
Stärke von anderen Materialien als Reis und Kartoffeln	27 155	24 219	24 494	29 534
Feine Stärke in Schachteln	11 226	13 226	9 478	8 994
Kartoffelstärke:				
aus Deutschland	59 523	45 735	24 904	23 129
" Holland	94 261	96 427	123 962	135 033
" anderen Ländern	4 675	3 547	2 355	3 787
zusammen Kartoffelstärke	158 459	145 709	151 221	161 949
Ausfuhr:				
Stärke von Reis	96	50	45	27
Stärke von anderen Materialien	149	335	1007	1439
Feine Stärke in Schachteln	83	120	170	57
Kartoffelstärke	141	40	16	66

Rußland. Nach der Statistik bestanden dort 1908 an Fabriken, die Stärke aus Kartoffeln und Getreide herstellten, 207, im Jahre 1918 in Sowjetrußland 260. Während die Gesamterzeugung 1908 wie folgt betrug:

Kartoffelstärke 509 000 dz, Weizenstärke 20 800 dz, Reisstärke 17 500 dz, sonstige Stärke 8100 dz, wurden 1919 hergestellt aus 10 897 766 Pud (1 Pud = 16,38 kg) Kartoffeln 2 599 541 Pud Rohstärke, aus der neben anderen Produkten 345 155 Pud Kartoffelmehl und 15 599 Pud Sago gewonnen wurden.

	1910	1911	1912	1913
Einfuhr in dz	8580	8 210	7 862	7 371
Ausfuhr (Stärke und Dextrin) in dz	6410	89 926	177 068	72 727

Vereinigte Staaten von Amerika. Hergestellt wurden in Jahre 1909:

	Maissstärke	2 874 700 dz				
	Reis- und Weizenstärke	54 500 "				
	Kartoffelstärke	120 600 "				
	Stärke überhaupt	3 049 800 dz				
	1907/08	1908/09	1909/10	1910/11	1911/12	1912/13
Einfuhr (Stärke) in dz	23 778	77 854	48 874	35 725	61 234	42 126
Ausfuhr "						

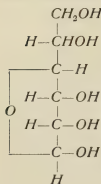
Japan. Wie schon oben angedeutet, erschien Japan erstmalig 1914 mit Stärke auf dem Welt-handelsmarkt, u. zw. mit 60 Sack Reisstärke und 46 000 Sack Kartoffelstärke; aber schon 1915/16 betrug die Ausfuhr Japans nach England das 10fache, und sie steigerte sich:

	1916	1917
Reisstärke	2 235 Sack	18 547 Sack
Kartoffelstärke	307 117 "	491 126 "
Andere Stärke	681 "	3 421 "

Vermutlich kann sich die erst im Kriege aufgeblühte japanische Stärkeindustrie zu normalen Zeiten am Welthandel mit Europa nicht beteiligen wegen der hohen Frachten. Der Kartoffelankauf ist in Holland von der Regierung jetzt für die Kampagne 1919/20 wieder freigegeben, so daß die japanische Stärke von holländischen Produkten wohl unterboten werden kann. Seit 1918 fehlt sie ganz auf dem europäischen Markt.

Literatur: R. MATTHIAE, Die Stärke und ihre Verwertung in der Industrie. *Ch. Apparatur* 1915, 223. — PAROW, Lehrbuch der Stärkefabrikation. Berlin 1908. — REHWALD, Die Stärkefabrikation. Wien-Leipzig 1911. — SAARE, Fabrikation der Kartoffelstärke. Berlin 1897. — J. SCHMIDT, Stärkefabrikation. Leipzig. *Matzdorff*.

Stärkezucker (Kartoffelzucker) ist die technische Bezeichnung für ein Produkt, das durch Kochen von Kartoffel- oder Maissstärke mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird. Er enthält als wesentlichen Bestandteil die d-Glucose, auch Trauben-



zucker und früher Dextrose genannt, daneben noch Maltose, Iso-maltose und Dextrine. Der Hauptbestandteil, die Glucose, krystallisiert aus Alkohol oder aus konz. wässriger Lösung bei 30–35° wasserfrei in feinen Nadeln vom *Schmelzp.* 146°, bei gewöhnlicher Temperatur in Täfelchen mit 1 Mol. Wasser. Traubenzucker schmeckt weniger süß als Rohrzucker, ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol kaum löslich, ist stark rechts drehend und zeigt bedeutende Multirotation. Er wird durch Bierhefe in der Hauptsache in Alkohol und Kohlendioxyd zerlegt (s. Gärung, Bd. V, 678).

Die Glucose findet sich zusammen mit der d-Fructose (Bd. V, 590) sehr häufig in der Natur, in süßen Früchten, in Rinde, Holz und Wurzel vieler Laubbäume, in Blatt und Rebe des Weines, Ähren der Getreidearten, im Zuckerrohr. Frischer Most enthält 18—30 % Glucose. Der normale Harn enthält 0,003—0,01 %, der diabetische Harn 5—10 %. Glucose entsteht aus Kohlenhydraten durch Behandeln mit Säuren oder Fermenten. Auch Cellulose liefert bei der Hydrolyse als einziges Endprodukt Traubenzucker (s. Bd. III, 328, 331). Für die Gewinnung im Laboratorium benutzt man zweckmäßig die Inversion des Rohrzuckers, wobei ein Gemenge gleicher Teile d-Glucose und d-Fructose entsteht, aus dem sich die leichter krystallisierende Glucose gut abscheiden läßt.

In ein 45° warmes Gemisch von 12 l Alkohol von 90° und 480 ccm rauchender Salzsäure trägt man 4 kg gepulverten Rohrzucker unter Umrühren ein, läßt nach Ablauf von 2 Stunden erkalten, fügt zur Anregung der Krystallisation etwas Traubenzucker hinzu und läßt einige Tage zur Krystallisation stehen. Die ausgeschiedene Glucose wird nach dem Filtrieren und Waschen mit Alkohol in etwa dem halben Gewicht Wasser heiß gelöst, mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt und nach Zugabe eines Traubenzuckerkrystalls krystallisieren lassen (SOXHLET, *J. pr. Ch.* [2] 21, 244).

Zum Nachweis dient das bei etwa 210° schmelzende Phenylglucosazon (E. FISCHER, *B.* 17, 580). Zur quantitativen Bestimmung dient FEHLINGsche Lösung und die Vergärung.

Darstellung. Die technische Herstellung des Stärkezuckers erfolgt ausschließlich durch Hydrolyse der Stärke mittels Säuren. Sie wurde 1811 zufällig durch den deutschen Chemiker KIRCHHOFF in Petersburg aufgefunden, der versuchte, aus Stärke einen Ersatz für Gummi arabicum zu erhalten, indem er Stärke mit Wasser und Schwefelsäure kochte (vgl. dazu die ausführlichen Angaben in WICHELHAUS, *Der Stärkezucker*, Leipzig 1913). Nach der von KIRCHHOFF ausgearbeiteten Methode der Zuckerbereitung sollte man auf 100 Tl. Stärke 400 Tl. Wasser und 1 Tl. Schwefelsäure einwirken lassen. Weiter empfahl der Erfinder, die Säure mit der Hälfte der Wassermenge zu verdünnen und das Gemisch zum Kochen zu bringen. Mit dem Rest des Wassers wurde die Stärke angerührt, die man nach und nach in die kochende Säuremischung hineingab. 36 Stunden erforderte damals der Vorgang der Verzuckerung der Stärke. Eine Neutralisation mit kohlensaurem Calcium, die Filtration durch Knochenkohle und das Verdampfen der zuckrigen Flüssigkeit bis zur Sirupdicke geschah schon damals in der noch heute üblichen Weise. KIRCHHOFFS Ausbeute betrug von 100 Tl. Stärke 120 Tl. Sirup oder 90 Tl. festen Zuckers.

Viele Jahrzehnte wurde das Kochen in offenen Gefäßen noch fortgesetzt. Man verfuhr allgemein so, daß man in ein siedend heißes Gemisch von Wasser und Schwefelsäure (von letzterer etwa 1—4 %, berechnet auf Trockenstärke) eine Stärkemilch von 20—22° B \acute{e} . langsam zufließen ließ. Zur Bildung dieser Stärkemilch ist rund die doppelte bis 2½fache Menge Wasser notwendig. Gekocht wurde bei der Bereitung des Sirups so lange, bis eine entnommene Probe mit n_{10}° -Jodlösung keine Stärkereaktion mehr gibt, d. h. eine sog. Rumfarbe auftritt. Heute wird die Hydrolyse unter Druck in zylinderförmigen Autoklaven, sog. „Konvertern“, vorgenommen, wodurch die Umsetzung in kürzerer Zeit erfolgt.

Die Art der Säure, deren Konzentration und die angewendete Menge, berechnet auf Stärke, sowie Druck und Temperatur sind auf die Verzuckerungsdauer von erheblichem Einfluß. PAROW (*Z. f. Spirit.* 12, 121 [1905]) hat besonders über die Bildung von Glucose und Dextrin bei der Inversion der Kartoffelstärke mittels Mineralsäuren Feststellungen gemacht. Er fand, daß mit 0,8 % Säure und 1 Atm. Dampfdruck nach 10 Minuten 16,02 % Glucose und 83,98 % Dextrin, mit 1 % Säure bei gleichem Druck aber 28,94 % Glucose und 71,06 % Dextrin gebildet wurden. Nach 20 Minuten waren im ersten Fall 31,06 % Glucose und 68,94 % Dextrin, im andern jedoch 47,24 % Glucose und 52,76 % Dextrin gebildet. Erhöhter Säurezusatz also beschleunigt die Glucosebildung.

Bezüglich des Dampfdrucks wurde festgestellt, daß nach einer Kochdauer von 10 Minuten bei 1 *Atm.*, wie oben erwähnt, 16,02 % Glucose und 83,98 % Dextrin, bei 1,5 *Atm.* jedoch 27,17 % Glucose und 72,83 % Dextrin und bei 2 *Atm.* schon nach 8 Minuten sogar 47,68 % Glucose und 52,32 % Dextrin gebildet wurden. Es würde demnach ein höherer Druck die Zeit der Herstellung von Stärkesirup bedeutend verringern. In der Praxis kocht man indes länger und bei niedrigerem Druck, weil so die dem Kartoffelmehl anhaftenden Geruchsstoffe sich besser verflüchtigen und der Sirupgeruch dem sog. Zuckergeruch weicht. Im Anfang entsteht wesentlich mehr Dextrin, erst im Laufe des Verzuckerungsprozesses wird ein großer Teil des Dextrins in Glucose umgewandelt (vgl. WICHELHAUS, S. 62 ff.).

Da nun bekannt ist, daß der Gehalt des Stärkesirups an Dextrin das Auskristallisieren der Glucose verhindert, ist damit auch das grundsätzlich Abweichende in der Fabrikation von Sirup und Zucker gegeben: Die Sirupfabrikation ist beendet, wenn die Zuckerlösung soben die Erythrodextrinreaktion (tiefrote Jodfarbe) gibt; bei der Gewinnung von Stärkezucker aber wird die Inversion fortgesetzt, bis mit hochprozentigem Alkohol eine Fällung nicht mehr eintritt, d. h. die Dextrine umgewandelt sind.

Als Säuren verwendet man in Deutschland Salzsäure nur zur Herstellung von Bonbonsirup, sonst meist arsenfreie Schwefelsäure, die in Form von Gips aus dem Reaktionsprodukt wieder abgeschieden wird. In Amerika wird dagegen ausschließlich mit Salzsäure hydrolysiert, die dann mit Soda fast neutralisiert wird, wobei das gebildete Kochsalz im Stärkezucker verbleibt. Als interessant sei noch erwähnt, daß die niederländische Glucoseindustrie Oxalsäure verwendet.

Die technische Herstellung des Stärkezuckers zerfällt also in: 1. Hydrolyse der Stärke, 2. Neutralisation, 3. Filtration, 4. Konzentration, 5. Darstellung des festen Sirups bzw. Krystallisation.

Im Handel unterscheidet man Bonbonsirup von 40–42° *Bé.*, Capillärsirup (von seiner Eigenschaft, sich in haardünne Fäden ausziehen) von 44° *Bé.*, technisch reinen Stärkezucker mit 90–94 % Glucose neben 6–10 % Dextrin und reinen Stärkezucker mit einem Glucosegehalt von 99,5 %.

1. Hydrolyse der Stärke. Als Ausgangsmaterial dienen meist die sog. grüne Stärke sowie die minderwertigen Stärkesorten, insbesondere Schlammstärke. Zu beachten ist hierbei, daß diese möglichst proteinfrei gewaschen werden, da sonst leicht starke Bräunung des Stärkezuckers eintritt. Trockenstärke wird seltener verarbeitet, da diese sich wegen der Trocknungskosten höher kalkuliert.

Das Wasser soll möglichst weich und frei von Eisen sein, da die in der Stärke vorhandene Phosphorsäure nach dem Neutralisieren unlösliches, fein verteiltes Eisenphosphat bildet, das im Sirup in der Schwebe bleibt und sich schlecht filtrieren läßt. Die Umsetzung erfolgt im stehenden Autoklaven von etwa 4 m × 1,3 m, Konverter genannt, die selten aus Kupfer, meist aus homogen verbleitem Eisen hergestellt und mit einer Wärmeisulationsmasse umgeben sind. Sie haben einen gewölbten Deckel, der Mannloch, Stärke- und Säure-Einlaßhahn, Sicherheitsventil, Manometer, Dampfableßventil trägt. Der Heizdampf strömt entweder durch das Bodenventil oder oberhalb des Bodens durch ein gelochtes Schlangenrohr ein; das Ablaßventil befindet sich am tiefsten Teile des Converters, der auch noch Hähne zur Probenentnahme auf verschiedener Höhe besitzt. Montiert wird der Konverter gewöhnlich so, daß der obere Teil, mit Tragfüßen versehen, auf einem Balkenrahmen ruht, u. zw. in einer Höhe, daß die auf den Deckel montierten Armaturen leicht zugänglich sind, während der untere Teil durch den Boden hindurch in

das untere Stockwerk hineinragt. In einem solchen Apparat arbeitet man schneller und angenehmer, zumal die übelriechenden Dämpfe abgeleitet werden können. Man beginnt mit dem Einlaufen der Säure in den Konverter, die natürlich stark (50fach) mit Wasser verdünnt sein muß. Ihre Menge richtet sich nach dem zu erzielenden Endprodukt; beim Arbeiten auf Sirup wird 1–2%, beim Arbeiten auf Stärkezucker 3–4%, bezogen auf trockene Stärke, benutzt. In Amerika verwendet man nur den 4. Teil, erhitzt aber umso länger. Die Säurelösung wird nun durch Einleiten von Dampf zum Kochen erhitzt; hierauf läßt man die etwa 20% ige Stärkemilch derart einlaufen, daß die Masse im Kochen bleibt, was etwa 20–30 Minuten in Anspruch nimmt. Dann werden die Hähne geschlossen und der Druck bis 3 *Atm.* gesteigert. Die Gesamtkochdauer beträgt 40–45 Minuten. Die während der Verzuckerung auftretenden übelriechenden Dämpfe werden entweder in die Feuerung geleitet oder kondensiert, indem man das Abblaserohr mit einer Kühlschlange versieht, wodurch die Produkte zusammen mit dem Wasserdampf kondensiert werden. Durch Probeentnahme verfolgt man den Gang der Verzuckerung, wobei man beobachtet, daß die weiße Stärkemilch sich allmählich in eine klare hellgelbe Lösung verwandelt und die Jodreaktion und die Alkoholfällung des Dextrins allmählich völlig verschwindet. Zuverlässig sind beide Reaktionen nicht, sondern nur die Bestimmung der Drehung (vgl. WICHELHAUS S. 127).

2. Neutralisation. Die fertig invertierte Zuckerlösung soll einen honigartigen Geruch haben und von hellgelber Farbe sein; sie wird in einen Rührbottich abgelassen und mit feingepulverter Kreide neutralisiert, wobei sich auch Eiweißfasern abscheiden. Hat man Salzsäure zur Hydrolyse verwendet, so wird mit Soda neutralisiert, wobei ein Überschuß, der zur Braunfärbung des Saftes führen würde, vermieden werden muß. Man läßt vielmehr noch Spuren von freier Salzsäure in der Masse (s. S. 612). Man läßt nun den entstandenen Gips sich absetzen, filtriert durch Beutelfilter oder Filterpressen, und schickt den Dünnsaft, der etwa 14–15° *Bé.* spindelt, über eine Batterie von Kohlefiltern. Diese Filter ähneln den zur Raffinierung des Rohspiritus (Bd. I, 739, Abb. 278) gebräuchlichen. Wie aus der in Abb. 218 dargestellten schematischen Zeichnung ersichtlich ist, besteht das Filter aus einem eisernen Mantel (6 × 1 *m*) *A*, der die Mannlöcher *M*₁ und *M*₂ enthält. Das Rohr *E* dient zum Einlassen des Dünnsaftes, der durch die Prallplatte *p* verteilt wird und bei *W*₁ bzw. durch das Steigrohr *R* in den nächsten Zylinder abfließt; der Siebboden *S* ist mit Leinwand bedeckt; auf dieser ist die Knochenkohle aufgeschichtet. *L* ist das Entlüftungsrohr, *W* der Wasserzufluß. Die Filtration über Kohle wird mit heißem Dünnsaft vorgenommen, und auch der eingedickte Dicksaft muß filtriert werden. Über die Beschaffenheit der Kohle s. Bd. VII, 78 und Untersuchungsmethoden.

3. Konzentration. Das Eindampfen des Saftes erfolgt heute ausschließlich in Vakuumapparaten, wie solche Bd. I, 17 ff. dargestellt und unter Zucker eingehend beschrieben werden. In diesen kupfernen Apparaten wird der klar filtrierte Saft auf etwa 25° *Bé.* eingedampft, wobei sich Gips ausscheidet; man schickt ihn dann durch die Filter, wiederholt dies und das Filtrieren über Kohle nach dem Eindampfen auf eine Konzentration von 30–33° *Bé.* und dampft den Dicksaft in besonderen Verdampfapparaten bis zu einer Konzentration von 42° *Bé.*, warm gespindelt, oder, wenn es sich um die Gewinnung von Zucker handelt, so weit ein, daß er alsbald zu krystallisieren vermag.

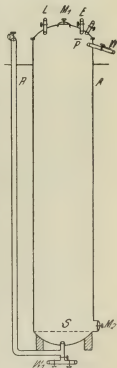


Abb. 218.
Kohlefilter.

4. Krystallisation. Ist der Sirup bis zur gewünschten Konsistenz eingedickt, so wird er möglichst bald in Kühlgefäße abgelassen, um ein Gelbwerden zu verhindern. Zusätze, wie schweflige Säure, sind in Amerika, aber nicht in Deutschland gebräuchlich.

Zwecks Gewinnung des festen Stärkezuckers wird der aus dem Vakuum abgelassene Dicksaft in Kisten von 25–50 kg Inhalt abgefüllt (Kistenzucker), in denen die Masse umso eher erstarrt, je weniger sie „Nichtzuckerstoffe“ (Dextrin) enthält. Eine Krystallisation kann man schneller hervorrufen nach dem Vorschlage von SOXHLET (*J. pr. Ch.* 1882, 21) und BEHR (*D. R. P.* 21 401) durch Eintragen von reinen Glucosekrystallen; die günstigste Temperatur für die Krystallisation liegt bei 30–40°. Über Einzelheiten und andere Vorschläge vgl. WICHELHAUS S. 178. In dem fertigen Sirup und auch schon häufig bei seiner Herstellung treten bisweilen Trübungen auf. Ihre Ursache kann in falscher Kochung liegen. Ist die Kochung ungenügend gewesen, so bleiben die Säfte blind oder haben einen bläulichen Schein. Dieser Umstand beweist, daß sie „unreif“ gekocht worden sind; der Saft wird noch mit Jod eine geringe Reaktion auf Stärke bzw. eines der Stärkeabbauprodukte oberhalb des Erythrodextrins geben. Oder die Verzuckerung war „überreif“. In diesem Falle ist zu viel Glucose gebildet, und der vorhandenen Dextrinmenge ist es nicht mehr möglich, Krystallausscheidungen zu verhindern. Öfters sind auch schon Ausscheidungen von Gipskrystallen beobachtet worden; diese können im fertigen Saft nur auftreten, wenn der Dicksaft eine ungenügende Konzentration gehabt hat. Ein schleierndes Aussehen oder flockige Ausscheidungen (Eisenphosphat) deuten darauf hin, daß das Betriebswasser große Mengen organischer Verbindungen und Eisen enthält. Trübungen können weiterhin auftreten durch Organismen und angewendetes Kondenswasser (Fett).

Über die Fabrikation des Stärkezuckers in den Vereinigten Staaten von Amerika macht KRIEGER (*Z. f. Spirit.* 1894, 357; 1913, Nr. 10) eingehende Angaben. Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Stärkezucker und -sirup wird ausschließlich Maisstärke verwendet, u. zw., wie ja auch meistens in Deutschland, grüne Kartoffelstärke, ebenfalls in feuchtem Zustande. Der Sirup erscheint dort in 3 Handelsorten: Mixingglucose ist von einer Dichte 40° Bé. und wird meist mit Rohrzucker melassen vermischt. Die Herstellung ist der deutschen ähnlich. Die Confectionersglucose wird mit schwächerer Stärkemilch und weniger Schwefelsäure, aber längere Zeit gekocht und enthält mehr Glucose. Sie wird besonders von den Zuckerwarenfabrikanten gebraucht, muß also den Confectioners-test (die deutsche Zuckerbäckerprobe, schnelles Erhitzen auf 142–145°) halten, ist demnach dem deutschen Capillärsirup an die Seite zu stellen. Mit Jelly-Glucose von 42–43° Bé. bereitet man in Amerika die auch bei uns bekannten Fruchtgelees. Angaben jüngerer Datums macht PAROW aus eigener Anschauung. Nach ihm geschieht die Invertierung der Stärke in Amerika jetzt lediglich mittels Salzsäure und in Autoklaven. Die Stärkemilch wird in großen kupfernen Druckgefäßen (Konvertoren mit 7000 l und mehr Inhalt) einer Temperatur von 137–144° unterworfen. Zur Herstellung von Mixingglucose erhält die Stärkemilch eine Konzentration von 22° Bé. amerikanisch (= 23° Bé. deutsch); die zur Verwendung gelangende Säuremenge beträgt 0,12% Salzsäure, berechnet auf lufttrockene Stärke; die Invertierung dauert 5–7 Minuten bei etwa 137° (= 2,3 Atm.), bis eine Probe mit Jod eine rote Farbe zeigt. Für die Herstellung von Bonbonsirup (Confectionersglucose) wählt man eine dünnere Stärkemilch (etwa 16° Bé.) und läßt bei gleicher Säuremenge und Temperatur die Verzuckerung nur bis zur dunkelroten Jodreaktion gelangen. Dann

kommen noch 3 Typen Handelszucker in Frage: 70er Zucker mit etwa 71,2 % Glucose, 80er Zucker mit 80,1 % und Anhydrazucker (Anhydrous sugar) mit 92,8 % Glucose. Bei der Fabrikation der ersteren beiden verwendet man nach PAROW eine Stärkemilch von 14° Bé. (= 15° Bé. deutsch); für Anhydrazucker ist die Stärkemilch nur 10° Bé. stark. Die zur Invertierung der Stärke nötige Salzsäuremenge beträgt bei der Herstellung von Stärkezucker Nr. 70 nur 0,16 %, von Zucker Nr. 80 und Glucoseanhydrazucker 0,2 %. Der Verzuckerungsprozeß verläuft in 15–20 Minuten bei 144° (3 Atm.) bis zum Verschwinden der Dextrinreaktion mit starkem Alkohol. Bei Gewinnung von Stärkezucker Nr. 80 und Glucoseanhydrazucker wird die Kochzeit noch etwa 10 Minuten nach dem Verschwinden der Dextrinreaktion fortgesetzt. Die Neutralisation mittels Soda wird eigenartigerweise nicht völlig zu Ende geführt; vielmehr reguliert man den Sodazusatz so, daß der Saft noch eine Spur sauer reagiert. Man glaubt, dadurch ein Nachdunkeln des Sirups zu verhindern. Die weitere Behandlung, insbesondere die Filtration über Kohle, ist nicht wesentlich verschieden von der in Deutschland üblichen Art. Der filtrierte Dünnsaft spindelt etwa 18° Bé. und wird in Verdampfungskörpern bis auf etwa 30° Bé. eingedickt. Der Dicksaft wird abermals über Knochenkohlefilter geschickt und sodann in Vakuumpfannen bei 650–700 mm Luftleere auf 42–45° Bé. konzentriert.

Zur Herstellung von Stärkezucker wird der Saft in Amerika nur bis auf etwas über 41° Bé. eingedickt, mit der Saat (etwa 1 %) im Kühler versetzt und in Pfannen oder Fässer eingelassen. Die Saat besteht aus kleinen Schabestückchen von gutem Stärkezucker; sie wird mit dem Sirup verrührt, damit der damit versetzte Sirup bald hart und fest wird. Für Anhydrous sugar wird der auf etwa 41,5° Bé. eingedickte Saft nach erfolgter Kühlung und Mischung mit Saat in Krystallisierkästen gebracht und dort bei etwa 40° erstarren gelassen.

Ausbeute. Über die Betriebsausbeute ist in Deutschland etwas Zuverlässiges nicht bekannt geworden. Theoretisch läßt sie sich ja leicht berechnen, da wir wissen, wieviel Glucose der Stärke entspricht, nämlich 100 kg Stärke = 122 kg Glucosehydrat. Natürlich muß man den Gehalt an mechanisch enthaltenem Wasser und den Dextringehalt des Zuckers noch berücksichtigen. Beim Sirup liegen die Verhältnisse schwieriger, weil in ihm weit mehr Dextrin enthalten ist, und die Molekularformel des Dextrins ist die gleiche wie die der Stärke. Man kann immerhin bei der Fabrikation von Sirup mit einer Ausbeute von 106:100, allzugroße Verluste unberücksichtigt, rechnen. Über die Ausbeuten in Amerika wurden PAROW (Z. f. Spirit. 1913, 139) einige Angaben gemacht. Von einem Bushel Mais (= 25,45 kg) werden erhalten: Handelsstärke 35 Pfund = 61,9 %, Stärkesirup 40 Pfund = 70,7 %, 70er Stärkezucker 40 Pfund = 70,7 %, 80er Stärkezucker 40 Pfund = 70,7 %, Anhydrous sugar 18 Pfund = 35,4 % (1 Pfund amerikanisch = 0,45 kg).

Handelsform. Stärkezucker kommt in 2 Formen in den Handel, als dickflüssiger Sirup und als feste Masse. Dem Aussehen nach wird er als halbweiß und weiß unterschieden; fester Stärkezucker ist stets mehr oder weniger gelblich. Während der Zucker hauptsächlich nach seinem Gehalt an Glucose bzw. Nichtzucker bewertet wird, ist neben anderen Faktoren die Bewertung des Sirups durch die Grädigkeit, gemessen bei 17,5°, handelsüblich. Diese Grädigkeit wird ausgedrückt durch Grade Baumé, wie wir das schon oben kennengelernt haben, u. zw. haben sich im Siruphandel, obwohl die neuen Grade wissenschaftlich richtiger sind die alten Grade erhalten.

Zusammensetzung. Wie wir bereits bei der Besprechung der Darstellungsmethoden gesehen haben, besteht zwischen den einzelnen Handelssorten, Sirup und Zucker, an sich schon ein grundsätzlicher Unterschied im Gehalt an Glucose und Dextrin. Aber auch untereinander wieder sind die einzelnen Qualitäten Sirup bzw. Zucker so weit verschieden, daß in den wiedergegebenen Analysen werten nur Durchschnittszahlen zu sehen sind.

Als typische Zusammensetzung für Sirup kann man annehmen einen Wassergehalt von 15–20 % und etwa zu gleichen Teilen Glucose und Dextrin. PAROW gibt für einige Proben folgende Resultate wieder

Geschmack	rein, normal	rein, normal	rein, normal, süß	
Grädigkeit	44,3° Bé.	44,5° Bé.	44,5° Bé.	
Wasser	15,63 %	15,34 %	15,5 %	19,0 %
Säure	0,02 %	0,02 %	neutral	Asche . . 0,5 %
Dextrin	43,16 %	43,51 %	38,66 %	42,0 %
Glucose	38,00 %	38,76 %	44,40 %	38,5 %
Zuckerbäckerprobe	gelbbraun (kein Prima- Bonbonsirup)	gelbbraun (kein Prima- Bonbonsirup)	schwach gelblich (entspricht den Bedin- gungen als Bonbonsirup)	(amerikanischer Sirup ¹⁾)

Die Säuremenge wird üblicherweise als Schwefelsäure berechnet (s. Untersuchungen). Die Handelssirupe können demnach als technisch neutral angesprochen werden. Der Aschengehalt beträgt naturgemäß annähernd so viel wie derjenige der angewendeten Stärke.

Die Zusammensetzung des Stärkezuckers des Handels kann durchschnittlich folgendermaßen angegeben werden: Wasser 10%, Dextrin 5–15% und Glucose 85–75%; er kommt aber viellach mit mehr Glucose vor. PAROW (Jahrb. f. Spir. 1909, 51) gibt dafür folgende Zahlen, wobei 1 und 2 deutsche Fabrikate, 3–5 amerikanische Erzeugnisse sind, u. zw. 3 = 70er Stärkezucker, 4 = 80er Stärkezucker, 5 = Anhydrous sugar:

	1.	2.	3.	4.	5.
Wassergehalt	14,70	15,98	19,7	11,2	4,0
Trockensubstanz	85,30	84,02	—	—	—
Glucose	73,52	69,64	70,2	79,9	94,6
Dextrin	9,36	10,93	9,3	8,0	0,7
Asche	0,24	—	0,8	0,9	0,7

Verwendung. Stärkezucker hat nur eine Süßkraft von $\frac{1}{3}$ – $\frac{1}{2}$ des Rohrz- bzw. Rübenzuckers, hat aber diesem gegenüber den Vorzug großer Milde. In Form von Sirup wird er meist gebraucht zum Einmachen von Früchten, als Zusatz für Marmeladen, um das Auskrystallisieren des Rohrzuckers zu verhindern, zu Likören, Bonbons und Confitüren, und er kann als ein vollwertiges Nahrungs- und Genußmittel angesehen werden. Glucose und Dextrin, die Hauptbestandteile, sind gute, leicht verdauliche Nährstoffe. Als Dextrosaccharin ist ein Gemenge von Glucose und Saccharin bekannt. Unter dem Namen Glykosan ist eine Mischung von je $\frac{1}{3}$ Stärkesirup, Zucker und Wasser bekannt, die besonders geeignet ist, in den Gelees und Marmeladen das Fruchtaroma zu erhalten.

Analytisches. Soweit solches nicht schon in dem Kapitel „Stärke“ besprochen worden ist, soll es im folgenden erwähnt werden (vgl. SAARE, Lehrbuch d. Stärkefabrikation).

1. Bestimmung des Wassers bzw. der Trockensubstanz. 30 g Sirup oder Zucker werden in Wasser von 17,5° gelöst, die Lösung mit Wasser auf 300 g aufgefüllt und mit einem Saccharometer gespindelt. Zeigt dieses 8,2°, so ist der Wassergehalt 18,0%, und die Trockensubstanz beträgt 82,0%. Oder es werden 10 g Substanz gelöst, die Lösung auf 500 ccm aufgefüllt und 50 ccm davon bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknet (vgl. unter Eigenschaften die Bestimmung der Grädigkeit).

2. Bestimmung der Säure. 50 g Sirup oder Zucker werden in 50 ccm Wasser gelöst und mit $\frac{n}{10}$ -Lauge titriert, bis 1 Tropfen der Lösung, auf hellem neutralen Lackmuspapier ausgesprochen, eben die Rotfärbung schwinden läßt, so zwar, daß die Farbe des Lackmuspapiers noch unverändert bleibt. Auf einen ausführlichen Artikel von SAARE (Z. f. Spirit. 1902, 45; Sonderdruck) über den Säuregehalt der Stärkesirupe sei hier ausdrücklich hingewiesen. SAARE hat hierin namentlich festgestellt, daß der sog. Säuregehalt der Bonbonsirupe des Handels tatsächlich gar nicht einen Gehalt an freier Schwefelsäure darstellt, sondern einen Gehalt an sauren Salzen, höchstwahrscheinlich sauren Phosphaten.

3. Bestimmung der Asche. 10 g werden in einer Platinschale verascht. Zur Zerstörung der organischen Substanz vergärt man eine 10%ige Lösung mit wenig Hefe, dampft zur Trockne ein und verascht dann.

4. Das spezifische Drehungsvermögen wird durch den üblichen LAURENTSchen Halbschattenapparat festgestellt. P. HASSE (Z. f. Spirit. 1906, 48, 455) hat hierauf eine bequeme Methode aufgebaut, in Frucht säften und Marmeladen, in denen der Gehalt an Stärkezucker bekanntlich nicht mehr als 25% (mit 10% Fehlergrenze nach oben) betragen darf, diesen zu berechnen.

5. Bestimmung des Glucosegehalts. Eine exakte Methode ist bei den mannigfaltigen Inversions- und Reversionsprodukten der Stärke nicht bekannt. Es ist üblich, die Menge des reduzierenden Zuckers maßanalytisch oder gewichtsmäßig mittels ALLIHN-scher Lösung vor und nach einer Invertierung mit Salzsäure festzustellen. Bekannt ist ja, daß die in den Handelssirupen und -zuckern mehr oder weniger erheblichen Mengen Dextrin das Reduktionsvermögen der Glucose beeinflussen, obwohl es selbst als reduktionsfähig nicht zu gelten hat. Man hat indes diese Methode immer wieder in Anwendung gebracht.

6. Vergärungsmethode nach SAARE (Kal. f. d. landw. Gewerbe 1905). Zucker- und Dextrin-gehalt kann mit annähernder Genauigkeit derart bestimmt werden, daß man eine 10%ige Lösung mit

¹ Z. f. Spirit. 1913, II, 139.

einem Saccharometer spindelt, von der Lösung (etwa 300 g von 500 g) einen Teil mit 10 g Preßhefe bei 30° vergärt, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt, filtriert und einen Teil davon (250 g) auf $\frac{1}{2}$ eindampft, wieder auf 250 g auffüllt und nun nochmals spindelt. Zeigte das Saccharometer anfangs 8,2° und später 1,2°, so sind 7,0% vergoren, und der Zuckergehalt beträgt 70,0%. Dem würde dann ein Dextringehalt von 82–70 = 12% entsprechen.

7. Eine Prüfung auf Arsen und auf schweflige Säure kommt heute praktisch nicht mehr in Frage.

8. Die Zuckerbäckerprobe. Diese auch in Amerika übliche Methode (Confectioners test) gibt den Gebrauchswert des Sirups für den Zuckerbäcker wieder. Die Probe wird so ausgeführt, daß ein nicht zu großes Quantum Sirup unter Umrühren schnell auf 145° erhitzt und auf eine schwach geölte Marmorplatte gegossen wird. Nach dem Erstarren soll die Masse farblos oder doch nur zart gelb gelärbt sein. Bräunt sie sich oder wird sie trübe, so ist der Sirup minderwertig. Je höher die Temperatur ist, die der Sirup verträgt, ohne sich zu färben, umso höher ist sein Wert. PAROW hat über die Ursachen, die diese wichtige Probe beeinflussen, einige interessante Feststellungen (Z. f. Spirit. 1915, 9, 79) gemacht. Nach diesem Autor sind Fettzusätze bedeutungslos. Zusätze von Eiweiß (Peptone) verändern die Farbe, ebenso Dextrin, wobei es gleichgültig ist, ob das Dextrin aus dem Stärkesirup oder aus künstlichem Dextrin (Ausfällen mit Alkohol) hergestellt war.

Untersuchungen der Rohstoffe für die Fabrikation. Der zur Neutralisation benutzte Kalkstein (Kreide) soll möglichst aus Calciumcarbonat bestehen und darf nicht tonhaltig sein.

Wichtig ist die Beurteilung der Knochenkohle; sie darf kein Calciumsulfid, Calciumoxyd und lösliches (Alkali-) Salz enthalten. Dagegen ist ein Gehalt an Gips ohne Einfluß. Gute Tierkohle soll eine matte, tief-schwarze Färbung besitzen; der Gehalt an kohlensaurem Calcium soll 10% nicht übersteigen, die in Salzsäure unlöslichen Aschenbestandteile (Sand und Ton) nicht mehr als 1% betragen. Das Gewicht von 100 l brauchbarer Kohle wird mit 80 kg als normal angesehen. Durch den Gebrauch nimmt die Kohle gefärbte Stoffe und Gips sowie Zucker und Dextrin auf. Bei den hohen Unkosten, die ein Kohlenfilter verursacht, wird die Kohle „wiederbelebt“ (Bd. VII, 84).

Wirtschaftliches. Über den Umfang der Stärkezucker- und Stärkesiruperzeugung in Deutschland während der letzten Jahrzehnte gibt folgende Zusammenstellung Aufschluß. Es wurden gewonnen:

	Stärkezucker in fester Form	Stärkesirup
Durchschnitt 1900/01 – 1904/05	81 739 dz	444 335 dz
" 1905/06 – 1909/10	89 518 "	524 328 "
" 1910/11	100 641 "	623 161 "
" 1911/12	65 120 "	538 526 "
" 1912/13	95 016 "	588 702 "

Verbraucht wurde Stärke für die Verarbeitung auf Stärkezucker und -sirup:

	Feuchte Stärke	Trockene Stärke
Durchschnitt 1900/01 – 1904/05	888 020 dz	32 367 dz
" 1905/06 – 1909/10	1 018 968 "	27 822 "
" 1910/11	1 215 428 "	30 392 "
" 1911/12	881 330 "	131 030 "
" 1912/13	1 083 722 "	71 455 "

Die Aufstellung beweist, daß in Deutschland nur wenige Fabriken trockene Stärke verarbeiten, es sind dies nur diejenigen, welche die Stärke nicht selbst fabrizieren, sondern einkaufen. Sirup- bzw. Zuckerfabriken, welche mit einer Stärkefabrik verbunden sind, benutzen vorteilhaft einen großen Teil der Rohstärke („grüne Stärke“).

Nach den besonderen amtlichen Produktionserhebungen von 1897/98 und 1910/11 betrug der Verbrauch an Stärkezucker und -sirup:

	Erzeugung	Ausfuhr	Verbrauch	Auf den Kopf der Bevölkerung
1897/98	419 755 dz	25 205 dz	394 550 dz	0,7 kg
1910/11	726 489 "	30 478 "	696 011 "	1,1 "

Der durchschnittliche Verbrauch stellte sich demnach auf rund 0,9 kg auf den Kopf der Bevölkerung gegenüber einem solchen von 1,9 kg an Rübenzucker.

Die Ausfuhr betrug in dz in den Jahren:

	1908	1909	1910	1911	1912	1913
Großbritannien	7547	9208	7795	8851	3742	6281
Schweiz	8322	10534	14384	14268	5725	8291

Spanien, Italien, Frankreich, Dänemark und die Vereinigten Staaten von Amerika, die an unserer Stärkeausfuhr immerhin etwas beteiligt waren, bezogen also weder Zucker noch Sirup.

Die Durchschnittspreise betragen während der letzten Jahre m Verhältnis zur Stärke (in M.

	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913
Feuchte Stärke	10,80	14,50	12,35	9,29	11,11	14,15	11,57	11,74	13,00	—	—
Prima trockene Stärke	14,85	24,10	25,06	17,61	19,96	22,37	23,91	20,80	24,10	30,10	24,85
Prima Sirup, weiß, 42° Bé	22,95	26,45	29,74	20,78	23,22	27,16	25,81	23,72	27,81	34,70	28,80
Prima Zucker, weiß	23,30	28,10	29,74	20,78	23,22	27,16	25,81	23,89	28,36	34,70	28,80

Während des Weltkrieges ist sowohl über die Preise als auch die Gewinnung wenig Zuverlässiges bekannt geworden.

wenn die deutsche Landwirtschaft sich erst wieder von dem Druck der Zwangswirtschaft in der Kartoffelbelieferung freigemacht hat, so sollte es zu den ersten Maßnahmen gehören, ähnlich wie es Amerika durch einen mit Zuckersirup versetzten Stärkesirup erreicht hat, in Deutschland eine mit Saccharin gesüßte Glucose als Speisesirup zuzulassen und durch die Anerkennung des gleichen Wertes der Glukose als Nahrungsmittel den Zuckermangel zu beheben.

Literatur: Dr. W. BERSCH, Die Fabrikation von Stärkezucker. Wien-Leipzig 1901. — H. WICHELHAUS, Der Stärkezucker. Leipzig 1913. Matzdorff.

Staubbindemittel sind Präparate, welche die Entwicklung des Staubes auf Straßen und auf Fußböden wirksamer zu hemmen vermögen, als dies durch Wasserbesprengung möglich ist (vgl. auch Stauböle Bd. IX, 90).

Für die Bekämpfung des Straßenstaubes wurde Stein- oder Braunkohlenteer rohes Erdöl, Asphaltöle, flüssige Asphalte, vorgeschlagen. Diese Produkte werden meist in heißem Zustande auf die Straße gebracht und durch Bürsten automatisch in die Straße hineingebürstet. Die Wirkung beruht auf dem äußerst langsamen Verdunsten der schweren Anteile und der Oxydationsfähigkeit unter Bildung asphaltartiger Produkte. Des weiteren wurden wasserlösliche Öle, also Emulsionen von schwerflüchtigen Erdölen bzw. Braunkohlenteerölen mit Kaliseife, benutzt. Der zu dieser Klasse zählende Westumit enthält noch geringe Mengen von Ammoniak; zu erwähnen ist ferner Antistoff, Standutin, Duralit u. s. w. Brauchbar ist auch das von F. RASCHIG, Ludwigshafen, hergestellte Kiton (Gemisch von 60 % Teer, 10 % Ton und 30 % Wasser; s. auch *Z. ang. Ch.* 28, I, 278 [1915]). Bewährt haben sich auch die magnesiumchloridhaltigen Endlaugen der Kaliindustrie (Bd. VI, 604), die mit einem Gehalt von 33–37 % $MgCl_2$ unter der Bezeichnung Abfallauge I, Ephygri, Antistaubit, Sprengelit Rustomit (Calcium- und Magnesiumchloridlösung) als Straßenbesprengmittel Verwendung finden (A. BEYTHIEN, *Z. Unters. N. G.* 19, 805 [1909]). Die Salze werden aber durch den Regen leicht ausgewaschen und bilden bei sehr trockener Witterung einen scharfen salzhaltigen Staub; ihr Preis ist natürlich erheblich niedriger als der der Teerpräparate.

Die Fußbodenöle sollen aus dünnflüssigem Erdöl (spezifische Zähigkeit 30–40) bestehen und müssen längere Zeit feucht bleiben. Zusätze von fetten Ölen wie Leinöl sind zwecklos, da es durch Verdickung Anlaß zur Bildung klebriger Abscheidungen geben kann. Auch die sog. wasserlöslichen Öle sind nach den Untersuchungen von R. HEISE (*Arb. K. Ges.-Amt* 30, Heft 1 [1909]) nicht empfehlenswert. Die pulverförmigen Kehrmitel wie Bronil (Reesil, Perolin, Frottil) bestehen aus Mineralöl, das von Aufsaugemitteln, meist Sägemehl, Sand, aufgesaugt ist. Nach D. R. P. 158244 wird Holzmehl mit Magnesiumchloridlauge, gequollenen Pflanzenschleimen oder Stärke und einem Füllmaterial wie Ton, Kreide vermischt.

Literatur: L. E. ANDÉS, Die Beseitigung des Staubes. Wien 1908. — O. LANGE, Chemisch-technische Vorschriften. S. 864 ff. Leipzig 1916. — F. LOEWE, Die Bekämpfung des Straßenstaubes. Wiesbaden 1910. — L. WIED, Der Straßenstaub und seine Bekämpfung. Basel 1911. Ullmann.

Staubentfernung s. Entstaubungsanlagen Bd. IV, 564.

Stearinsäure (von $\sigma\tau\epsilon\alpha\gamma$, Talg), Octadekansäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot CO_2H$, kristallisiert in Blättchen vom *Schmelzp.* 71–71,5°. Kp_{100} 291°; Kp_{15} 232°; $Kp_{0,25}$ 158 bis 160°; D_4^{20} 0,9408. Über die Schmelzpunkte von Gemischen aus Stearinsäure und Palmitinsäure s. HEINTZ, *J. pr. Ch.* 66, 12, 13, 14. Den niedrigsten *Schmelzp.* von 54,82° zeigt ein derartiges Gemisch bei einem Gehalt von 29,76 % Stearinsäure. Ein Gemisch von 47,5 % Stearinsäure und 52,5 % Palmitinsäure bildet eine „feste Lösung“, kann also z. B. durch Alkohol nicht in seine Bestandteile zerlegt werden. Schmelzpunkte von Gemischen aus Stearinsäure und Ölsäure s. E. CARLINFANTI und M. LEVI-MALVANO, *G.* 39, II, 353, 375 [1909]. Stearinsäure löst sich in 40 Tl. kaltem und bei 50° in 1 Tl. Alkohol (*D* 0,794). Bei 0° sind in 100 *ccm* 95,7 volumprozentigem

Alkohol 0,1246 g, in 94,3 volumprozentigem Alkohol 0,0996 g gelöst. 1 Tl. Benzol nimmt bei 23° 0,22 Tl., 1 Tl. Schwefelkohlenstoff 0,3 Tl. auf. Die Löslichkeit in Benzin beträgt bei 0° 0,4 %.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure gibt Stearinsäure Glutarsäure, mit alkalischer Permanganatlösung n-Valeriansäure, Buttersäure, Essigsäure etc. Mit Brom und rotem Phosphor erhält man α -Bromstearinsäure.

Vorkommen. Stearinsäure findet sich als Cetylester im Walrat, an Glycerinphosphorsäure und Cholin gebunden in den Lecithinen. Technisch wichtig ist aber nur ihr Vorkommen als Glycerid in tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen, so besonders im Hammeltalg (Bd. V, 425), Rindstalg (Bd. V, 424), Schweinefett (Bd. V, 426), in der Kuhbutter (Bd. V, 423), ferner in der Kakaobutter, Sheabutter (Bd. V, 418), im Jelipectat oder Bassiaöl (Bd. V, 418). Häufig ist die Säure mit anderen Fettsäuren zusammen als gemischtes Glycerid vorhanden.

Bildungen. Die synthetischen Bildungsweisen aus Cetylacetessigestern durch Verseifung, aus Cetylmalonsäure durch Erhitzen haben nur wissenschaftliches Interesse. Wichtig ist aber die Überführung von Ölsäure (bzw. Elaidinsäure) in Stearinsäure durch Anlagerung von Wasserstoff, die zweckmäßig mit molekularem Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel als Katalysator bei 200–300° vorgenommen wird (P. SABATIER und A. MAILHE, *A. ch.* [8] **16**, 73 [1909]; LEPRINCE & SIVEKE, *D. R. P.* 141 029; E. ERDMANN und F. BEDFORD, *B.* **42**, 1326 [1909]; E. ERDMANN, *D. R. P.* 211 669), aber auch mit kolloidalem Palladium glatt verläuft (C. PAAL und K. ROTH, *B.* **41**, 2283 [1908]; s. Fette, gehärtete, Bd. V, 341). Auch die elektrolytische Reduktion von Ölsäure liefert in guter Ausbeute Stearinsäure, wenn das Kathodenmaterial passend gewählt wird (Nickel, Palladium, Platin) (J. PETERSEN, *Ch. Ztrbl.* **1905**, II, 305; *Z. Elektrochem.* **11**, 549 [1905]; *Boehringer, D. R. P.* 187 788, 189 332).

Darstellung. Zur Herstellung reiner Stearinsäure im kleinen geht man zweckmäßig von Hammeltalg aus. Man verseift ihn mit einer Lösung von $\frac{1}{3}$ – $\frac{1}{4}$ Tl. Ätzkali, zerlegt die Seife durch Kochen mit Salzsäure und krystallisiert die abgeschiedene Fettsäure mehrmals aus Alkohol um (W. HEINTZ, *J. pr. Ch.* **66**, 22 [1855]; L. PEBAL, *A.* **91**, 138 [1854]). Noch geeigneter ist Sheabutter als Ausgangsmaterial, da sie neben Stearinsäure nur Ölsäure als Glycerid enthält (C. HELL und J. SADOMSKI, *B.* **24**, 2388 [1891]). Aus dem technischen „Stearin“, das ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure darstellt, gewinnt man reine Stearinsäure dadurch, daß man die heiße alkoholische Lösung von 4 Tl. mit einer ebensolchen Lösung von 1 Tl. Magnesiumacetat fällt. Es wird fast nur Magnesiumstearat niedergeschlagen, das man durch Kochen mit Salzsäure zerlegt, um schließlich die erhaltene Stearinsäure durch Umkrystallisieren aus Alkohol weiter zu reinigen (HEINTZ).

Die technische Darstellung des erwähnten „Stearins“ ist bereits Bd. V, 452 ausführlich geschildert worden. Reine Stearinsäure ist kein Handelsprodukt. Sie kann natürlich aus Ölsäure durch Hydrierung sowie aus gehärtetem Olein, das ja im wesentlichen Tristearin (s. u.) ist, durch Verseifung leicht gewonnen werden (Bd. IX, 731). Doch geschieht das nicht im großen, weil reine Stearinsäure als Kerzenmaterial weniger geeignet als ihr Gemisch mit Palmitinsäure ist.

Analytisches. Zur quantitativen Bestimmung von freier Stearinsäure in Fettsäuregemischen löst man 0,5–1 g festes oder 5 g flüssiges Gemisch in 100 ccm einer bei 0° hergestellten, gesättigten Lösung reiner Stearinsäure in Alkohol (*D* 0,8183), läßt über Nacht im Eisschrank stehen, filtriert bei 0°, wäscht mit der Stearinsäurelösung nach und wägt das Ungelöste (O. HEHNER und C. A. MITCHELL, *Am. Soc.* **19**, 50 [1897]; s. ferner Bd. V, 457).

Verwendung. Reine Stearinsäure findet keine nennenswerte technische Verwendung. Ester der Stearinsäure mit Guajacol und Kreosot etc. sind als Heilmittel

vorgeschlagen worden (Heyden, *D. R. P.* 70483), aber wohl nie in den Handel gekommen. Stearinsäuresantalolester (Bayer, *D. R. P.* 202352) ist das „Stearosan“, ein geschmack- und reizloser Ersatz des Santalols. Das Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure, „Stearin“, findet, wie erwähnt, als Kerzenmaterial ausgedehnteste Verwendung.

Der bei der Destillation der Fettsäuren abfallende Stearinteer (Stearingudron, Kerzenteer, Candle tar) geht bei nochmaliger Behandlung mit überhitztem Dampf bei etwa 300° in Stearinpech (Bd. V, 450) (Ausbeute etwa 2,5% des Rohmaterials) über, eine tiefschwarze, fast geruchlose Masse, die gleich Asphalt einen muscheligen Bruch zeigt, in der Kälte spröde ist und schon bei Zimmertemperatur erweicht. Stearinpech ist ein geschätztes Material zur Herstellung von Imprägnierungsmassen für Dachpappen, Isolierpappen etc. (A. MOTARD & CO., *D. R. P.* 81729; A. W. ANDERNACH, *D. R. P.* 122893; F. BINDER, *D. R. P.* 277643), Isoliermassen für Leitungsdrähte etc. (L. BÄÄRNJELM und A. JERNANDER, *D. R. P.* 77810; A. VOGELANG, *D. R. P.* 217026), Kitten, Schmiermittel, Huffette, Rostschutzmittel etc. Der Stearinteer selbst wird auf Ersatzstoffe für Linoleum, Leder (P. MARTINY und A. GRUPE, *D. R. P.* 48154), Hartgummi (P. LACOLLONGE, *D. R. P.* 168048), Leinölfirnis u. s. w. verarbeitet (E. J. FISCHER, *Kunstst.* 1918, 26).

Stearinsäure Salze, Stearate (CHEVREUL, *Recherches sur les corp gras d'origine animale*, Paris 1823; W. HEINTZ, *Ann. Phys.* 87, 560 [1852]; *J. pr. Ch.* 66, 27 [1855]; W. CROWDER, *J. pr. Ch.* 57, 292 [1852]). Die Alkalisalze sind ein wesentlicher Bestandteil der harten Seifen. Sie werden durch viel Wasser zu sauren Salzen und freiem Alkali hydrolysiert, lösen sich aber unverändert in heißem Alkohol (vgl. KRAFFT und A. STERN, *B.* 27, 1747 [1894]). Die reinen Salze finden keine nennenswerte Verwendung.

Bariumstearat, $Ba(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Weißes krystallinisches Pulver, in heißem Alkohol unlöslich, entsteht durch Fällung einer heißen alkoholischen Alkalistearatlösung mit Bariumchlorid oder der Lösung der freien Säure mit Bariumacetat.

Bleistearat, $Pb(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Amorphes, weißes Pulver, unlöslich in Wasser, von dem es nicht benetzt wird, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Äther, leicht in heißem Terpentinöl. *Schmelzp.* etwa 175°. Entsteht durch Fällung einer heißen alkoholischen Alkalistearatlösung mit Bleiacetat oder -nitrat.

Calciumstearat, $Ca(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Ähnelt in Eigenschaften und Bildung dem Bariumsalz.

Kaliumstearat, $KC_{18}H_{35}O_2$. Weiße, sich fettig anfühlende Blättchen. Eine Mischung mit 10 Tl. Wasser ist bei etwa 100° klar, in der Kälte schleimig. Noch konzentrierte Lösungen erstarrten zu einer dicken Gallerte. Löst sich in 10 Tl. 93%igem Alkohol bei 66°. Diese Flüssigkeit trübt sich bei 55° und gelatinisiert bei 38°. In der Kälte lösen 100 Tl. Alkohol nur 0,43 Tl. Salz. Die wässrige Lösung wird durch freie Alkalien, Kochsalz etc. ausgesalzen.

Das saure Salz, $KC_{18}H_{35}O_2 + C_{18}H_{36}O_2$, bildet glänzende Schuppen, die bei 100° noch nicht schmelzen und in Wasser unlöslich sind. 100 Tl. Alkohol lösen beim Kochen 27 Tl., in der Kälte 0,36 Tl.

Kupferstearat, $Cu(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Hellblaues, voluminöses, amorphes Pulver, das beim Erhitzen zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt. Entsteht durch Fällung alkoholischer Alkalistearatlösung mit Kupferacetat.

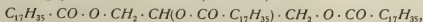
Magnesiumstearat, $Mg(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Weiße Blättchen, trocken ein leichtes, feines Pulver, das beim Erhitzen schmilzt, bevor es sich zersetzt, in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heißem ziemlich reichlich. Entsteht durch Fällung von Stearinsäurelösung mit Magnesiumsalzen.

Natriumstearat, $NaC_{18}H_{35}O_2$. Luftbeständige Blättchen, über deren Krystallisationsbedingungen KRAFFT (B. 32, 1598 [1899]) Genaueres mitteilt. Löst sich in etwa 10 Tl. kochendem Wasser klar auf; die Flüssigkeit gelatinisiert bei etwa 60°. Die Lösung in 20 Tl. kochendem Wasser ist filtrierbar. 500 Tl. kalter und 10 Tl. kochender Alkohol lösen 1 Tl. Salz. Die konz. Lösung erstarrt zunächst gallertartig, scheidet aber allmählich krystallinisches Salz ab.

Das saure Salz, $NaC_{18}H_{35}O_2 + C_{18}H_{36}O_2$, durch Verdünnen der konz. Lösung des neutralen Salzes mit 2000–3000 Tl. Wasser erhalten, bildet Blättchen.

Silberstearat, $AgC_{18}H_{35}O_2$. Weißer, amorpher, voluminöser, lichtbeständiger Niederschlag.

Stearinsäureglycerid, Tristearin, Stearin,



krystallisiert aus Äther in Säulen vom *Schmelzp.* 71,5° und existiert anscheinend in einer stabilen und metastabilen Form (F. GUTH, *Z. Biol.* 44, 108 [1903]). Destilliert unzersetzt im Vakuum. D_4^{20} 0,8621. Löslich in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, wenig in siedendem Äther, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Petroläther. Tristearin ist ein wesentlicher Bestandteil vieler tierischer und pflanzlicher Fette (s. o.).

Synthetisch erhält man Tristearin durch Erhitzen von Glycerin mit Stearinsäure auf 200° (L. P. C. SCHFJ, *R.* 18. 200 [1899]) und analog aus Mono- und α , α -Distearin (M. BERTHELOT, *A.ch.* [3] 41, 228 [1854]; F. GUTH, *Z. Biol.* 41, 87 [1903]), ferner aus 1,2,3-Tribrompropan durch Einwirkung von 3 *Mol.-Gew.* Natriumstearat (GUTH). In unreiner Form gewinnt man es technisch durch Hydrierung von Olein (s. Fette, gehärtete, Bd. V, 341). Dieses Härtingsprodukt ist ein wichtiges Ausgangsmaterial der Margarinefabrikation. Reines Tristearin wird technisch nicht gebraucht. G. Cohn.

Steine, künstliche, s. Kunststeine, Bd. VII, 342.

Steingut s. Tonwaren.

Steinholz, Kunstholz oder Xylolith, ist die Bezeichnung für einen Baustoff, der aus Bindemitteln und Füllstoffen, die zu einer holzartigen Masse erlärten, hergestellt wird. Er nimmt dank seinen technischen Eigenschaften eine Mittelstellung zwischen Holz und Stein ein und füllt so eine Lücke in der Reihe der Baustoffe aus. Als Bindemittel kommt ein Gemisch von Magnesia und Magnesiumchlorid, als Füllstoff meist Sägemehl oder Holzschliff in Betracht.

Die Steinholzfabrikate sind etwas verschiedenartig, je nach Art der Füllstoffe, des Mischungsverhältnisses und des Fabrikationsganges, und diese Vielseitigkeit prägt sich in einer großen Reihe von Phantasienamen aus, von denen die folgenden genannt sein mögen: Doloment, Durament, Germalith, Lengnolith, Linol, Linolith, Linotol, Mineralith, Mirament, Papyrolith, Terralith und Torgament.

Die Fabrikation des Steinholzes nimmt ihren Anfang bei der Erfindung des französischen Professors SOREL, welcher um die Mitte des vorigen Jahrhunderts zeigte, daß eine breiige Mischung aus gebrannter Magnesia (MgO) und Magnesiumchloridlauge in kurzer Zeit abbindet und erhärtet. Dieser SOREL-Zement hat die Fähigkeit, durch Einbinden fein zerkleinerter Füllstoffe Massen zu bilden, die sich wie Holz mit Säge, Hobel und anderen Tischlergeräten bearbeiten lassen, und die auf der Drehbank abgedreht werden können.

Der chemische Prozeß, der der Erhärtung des SOREL-Zements zugrunde liegt, wird in der Hauptsache durch die Gleichung: $MgO + MgCl_2 = Mg_2OCl_2$ dargestellt. Das gebildete Magnesiumoxychlorid ist in Wasser praktisch unlöslich, unterliegt aber der Hydrolyse unter Rückbildung von MgO und $MgCl_2$, so daß das Bindemittel der dauernden Einwirkung von Wasser nicht widersteht, weswegen Kunstholzmassen im Freien keine Verwendung finden können (Näheres über SOREL-Zement s. unter Kunststeine, Bd. VII, 354 und Magnesiumverbindungen, Bd. VII, 682).

Eine gewisse Schwierigkeit bei der Herstellung des Kunstholzes besteht in der richtigen Wahl des Mischungsverhältnisses zwischen Magnesiumoxyd und Chlormagnesiumlauge, weil die chemische Wechselwirkung zwischen den beiden Stoffen nicht restlos nach obigem Reaktionsschema verläuft; für die Praxis hat es sich als richtig erwiesen, auf 10 *Gew.-Tl.* MgO etwa 5 *Gew.-Tl.* wasserfreies $MgCl_2$ zur Anwendung zu bringen. Bei einem geringeren Zusatz von Magnesiumchlorid erlangt das Bindemittel nicht die wünschenswerte Festigkeit, während auf der andern Seite ein Überschuß an Chlormagnesiumlauge vermieden werden muß, weil das Chlormagnesium sehr hygroskopisch ist; ein Zuviel an Chlormagnesium hat zur Folge, daß die Steinholzmassen nachträglich Feuchtigkeit aus der Luft anziehen. Auch neigt die Steinholzmasse zuweilen zum Treiben (s. Mörtel); die Ursachen hierfür können teils in Verunreinigungen der Rohstoffe liegen (s. u.), teils auch auf falsche Arbeitsmethoden zurückzuführen sein. In bezug auf letztere gelten empirische Regeln, für die die wissenschaftlichen Grundlagen noch fehlen; vielfach herrscht die Ansicht, daß ganz frisch gebrannte oder beim Brennen zu hoch erhitzte Magnesia oder endlich ein zu großer Zusatz an Chlormagnesium für das Treiben verantwortlich zu machen seien.

Man hat versucht, die Schwierigkeiten, die sich aus der Hygroskopizität des Chlormagnesiums ergeben, dadurch zu überwinden, daß man an Stelle des Chlormagnesiums andere Magnesiumsalze verwendet hat. In erster Linie kommt als Ersatz das Magnesiumsulfat in Frage; denn auch beim Zusammenbringen von Magnesiumoxyd mit Magnesiumsulfatlösung spielt sich eine Wechselwirkung ab, welche offenbar zu einem basischen Magnesiumsulfat führt nach einer analogen Reaktion, wie sie für die Wechselwirkung zwischen Magnesiumoxyd und Chlormagnesium mitgeteilt wurde. Einem allgemeinen Ersatz des Chlormagnesiums durch Magnesiumsulfat steht aber einmal der höhere Preis des Magnesiumsulfats im Wege und dann auch der Umstand, daß der Zement aus Magnesiumoxyd und Magnesiumsulfat bei weitem nicht die Härte und Festigkeit des SOREL-Zements erreicht.

Nach *D. R. P.* 293 283 wird raumbeständiges Steinholz erzielt, wenn man an Stelle von Chlormagnesium Magnesiumnitrat oder eine Mischung solcher Salze benutzt, die durch chemische Umsetzung Magnesiumnitrat bilden. Ob nach diesem Verfahren größere praktische Erfolge erzielt worden sind, ist nicht bekannt geworden. Die unangenehme Wirkung überschüssigen Chlormagnesiums hat man auch dadurch zu bekämpfen gesucht, daß man das überschüssige Chlormagnesium in andere Magnesiumverbindungen überführte. Unter diesem Gesichtspunkt sind eine ganze Reihe von Verfahren ausgearbeitet worden, von welchen die folgenden die wichtigsten sind:

Ein unter dem Namen Ferrit-Zement bekanntes Bindemittel wird nach *D. R. P.* 80262 dadurch gewonnen, daß man Chlormagnesium mit Bleiacetat umsetzt, bis alles Chlormagnesium zersetzt ist; die bei der Reaktion entstehende klare Lösung von Magnesiumacetat wird mit gebrannter Magnesia verarbeitet. Nach der Vorschrift des *D. R. P.* 268 369 benutzt man an Stelle des gebrannten Magnesits gebrannten Dolomit, bei welchem durch Anwendung einer niedrigen Brenntemperatur nur das Kohlendioxyd aus dem Magnesiumcarbonat ausgetrieben war, und setzt der Masse zur Bindung überschüssigen Chlormagnesiums Wasserglas zu. Andere Verfahren zur Unschädlichmachung überschüssiger Chlormagnesiumlauge in Steinholzmassen bestehen darin, daß man diese einer nachträglichen Behandlung unterwirft: so wird nach *D. R. P.* 62085 das überschüssige Chlormagnesium durch Auslaugen mit Wasser beseitigt, während *D. R. P.* 64540 eine Tränkung der fertigen Steinholzgegenstände mit Lösungen von Tonerdesulfat oder Wasserglas vorsieht.

Alles in allem haben die vielfachen Vorschläge zur Abänderung des alten SOREL-Verfahrens keine erhebliche praktische Bedeutung erlangt, und in der Hauptsache bildet die reine Mischung aus gebrannter Magnesia und Chlormagnesiumlauge immer noch ganz überwiegend die Grundlage für die Herstellung des Steinholzes.

Rohstoffe. Die Rohstoffe für die Herstellung des Steinholzes zerfallen in Bindemittel und Füllstoffe. Die Güte des Fabrikates hängt von der Beschaffenheit des Bindemittels und der richtigen Auswahl der Füllstoffe ab.

Die gebrannte Magnesia soll aus möglichst reinem Magnesit hergestellt werden und nicht allzu scharf gebrannt sein. Ein geringer Gehalt an Kieselsäure oder Magnesiumsilicat ist unbedenklich. Dagegen wirkt ein Kalkgehalt, der einige Prozente überschreitet, äußerst störend, besonders wenn der Magnesit ziemlich scharf gebrannt wurde; die Gegenwart des Kalkes führt dann zu Treiberscheinungen. Im allgemeinen soll der Magnesit recht frisch verarbeitet werden; indessen wird eine kurze Lagerzeit bis zu 4 Wochen als vorteilhaft erachtet, da etwas abgelagerte Magnesia weniger leicht treibt. Bei allzu langer Lagerzeit zieht die Magnesia reich-

liche Wassermengen aus der Luft an, wobei sie in Magnesiumhydroxyd übergeht und an Wert verliert. Zwar setzt sich auch das Magnesiumhydroxyd mit Magnesiumchlorid zu Magnesiumoxychlorid um; die Masse fällt aber bei Verwendung von Magnesiumhydroxyd sehr voluminös aus und neigt zur Bildung von Schwindrissen. Gegen eine gewisse Treibneigung allzu frisch gebrannter Magnesia hat sich ein Zusatz von einigen Prozent Kieselgur bewährt.

Das Magnesiumchlorid muß ebenfalls recht rein sein und darf vor allen Dingen keinen Kalk, keinen Gips und keine Eisenverbindungen enthalten. Kalk und Gips führen zu Treiberscheinungen, während Eisenverbindungen mißfarbige Fabrikate liefern, besonders wenn es sich um helle Tönungen handelt. Das Magnesiumchlorid kommt als geschmolzenes, krystallinisches Salz oder als hoch *konz.* Lauge in den Handel. Das geschmolzene Magnesiumchlorid besteht aus derben Blöcken, während das krystallinische eine lose Krystallmasse darstellt; beide Substanzen sind äußerst hygroskopisch, zerfließen an der Luft und können daher nur in Fässern versandt und aufbewahrt werden. Die hoch *konz.* Magnesiumchloridlauge hat einen Gehalt von 32° *Bé.*; sie muß für die Verarbeitung verdünnt werden, wozu man, ebenso wie für die Auflösung festen Magnesiumchlorids, möglichst weiches Wasser benutzen soll.

Das Füllmaterial für die eigentliche Kunstholzfabrikation besteht aus Sägemehl oder Holzschliff. Im weiteren Sinne rechnet man zum Kunstholz aber auch zahlreiche Kombinationen, bei denen andere vegetabilische, animalische oder mineralische Füllstoffe, teils für sich, teils in Mischung miteinander zur Anwendung gelangen. Von vegetabilischen und animalischen Füllstoffen seien die folgenden genannt: Korschrot, Korkgries, Korkmehl, Häcksel, Strohmehl, Kaff, Lohe, Ledermehl, Papiermehl, Binsen, Torfmull, Linoleumabfälle, Wolle, Haare, Hornmehl und die Staubfasern von Baumwolle, Hanf, Flachs, Bast und anderen Gespinststoffen. Als mineralische Füllstoffe finden Verwendung: Koksgrus, Schlackengrüs, Bims Kies, Asbest, Kreide, Kieselgur, Talkum, Ziegelmehl, Glaswolle, Glasmehl, Schamottmehl und die verschiedensten Steinmehle.

Durch Verwendung mineralischer Füllstoffe, besonders der Steinmehle, erhält man Massen mehr steinartigen Charakters von hoher Festigkeit, welche für starke Beanspruchung geeignet sind, während die vegetabilischen und animalischen Füllstoffe Kunstholzmassen von einem warmen, angenehmen Ton liefern, die sich in ihrem Charakter dem Holz am meisten nähern, und die besonders durch ihre schlechte Wärmeleitung und ihre Schalldämpfung für die Herstellung von Fußbodenbelag in bewohnten Räumen und Werkstätten, Laboratorien, Krankensälen u. dgl. geeignet sind. Solche Fußböden sind in hohem Maße feuerbeständig und wegen ihrer Fugenlosigkeit hygienisch einwandfrei.

Herstellung. Die Herstellung von Steinholz und Steinholzmassen findet zuweilen in kleineren Unternehmungen mit Handbetrieb statt; im ganzen zielt aber die Entwicklung wie in so vielen anderen Industrien auch hier auf die Fabrikation im maschinellen Großbetriebe. Während die kleineren Unternehmer die fertig vorgefertigten Rohstoffe beziehen und ihre Tätigkeit sich in der Hauptsache auf das Zusammenbringen des Stoffgemisches aus Magnesia, Chlormagnesium und Füllmasse und die Verarbeitung der Mörtelmasse beschränkt, ziehen größere Fabrikbetriebe auch die Herrichtung und das Fertigstellen der Rohstoffe mit in den Rahmen ihrer Arbeit.

Die Zerkleinerung des bei niedriger Temperatur (Rotglut) gebrannten Magnesits erfolgt meist in Kugelmühlen, welche bei Bespannung mit feinen Sieben ohne

weiteres ein gebrauchsfertiges Produkt liefern; rationeller ist es indessen, die Kugelmühle mit einem Windsichter zu verbinden oder eine Kombination aus Kugelmühle und Rohrmühle zu benutzen (Näheres über Mahlsysteme s. unter Mörtel). Da der Magnesiastaub die Arbeiter sehr belästigt, so ist für gute Entstaubung zu sorgen. Die Vorbereitung der Füllstoffe hängt ganz von den örtlichen Verhältnissen ab; Sägemehl, Holzmehl und Steinmehle werden meist als solche bezogen, bedürfen aber häufig noch einer Sichtung auf geeigneten Sichtmaschinen (Zylindersieben), da eine gleichmäßig feine Körnung der Masse für die Herstellung guter Fabrikate unerläßliche Voraussetzung ist. Andere Füllstoffe, wie Häcksel, Haare, Horn, müssen auf Schneide- oder Mahlmaschinen zerkleinert werden.

Falls Farbtöne erzielt werden sollen, die den Füllstoffen nicht ursprünglich eigen sind — und das trifft in der Mehrzahl der Fälle zu — muß künstliche Färbung Platz greifen. Als Farbstoffe benutzt man Zementfarben, welche je nach Farbkraft in Mengen von 5–20 % der Magnesiamenge zugesetzt werden. An Stelle von Zementfarben können zur Erzielung zarter Töne auch farbige Steinmehle benutzt werden. Von ihnen müssen aber, um eine ausgesprochene Wirkung zu erzielen, recht beträchtliche Mengen zugesetzt werden, so daß das Steinholz dann seinen eigentlichen Charakter verliert und man Übergänge zu Kunststeinmassen erhält. Ein anderes Färbeverfahren besteht darin, daß man die Holzmasse für sich mit Anilinfarben oder Farbholzextrakten anfärbt. Mit diesem Verfahren erhält man die besten Wirkungen, wenn man möglichst weiße Hölzer benutzt. Die zu färbende Holzmasse muß vor dem Aufbringen der Farblösung mit Aluminiumsulfat oder Zinnsalz gebeizt werden; letzteres verdient den Vorzug, ist aber sehr teuer. Durch das Anfärben der Holzmasse lassen sich gute Wirkungen erreichen; es ist aber zu beachten, daß die in Frage kommenden Farbstoffe vielfach nicht lichtecht sind, während das Färben mit Zementfarben lichtechte Töne liefert.

Zu den vorbereitenden Arbeiten gehört endlich auch das Einstellen der Chlormagnesiumlauge, welche gewöhnlich auf 15–20° *Bé.*, ausnahmsweise bis zu 25° *Bé.* gehalten wird. Die Wahl der Konzentration hängt vor allem von der verlangten Festigkeit ab; wo hohe Festigkeit erforderlich ist, benutzt man konzentriertere Laugen. Man geht aber in der Konzentration nicht unnötig in die Höhe, weil sonst die Gefahr besteht, daß unverbrauchtes Chlormagnesium in der Steinholzmasse bleibt und diese nach dem Erhärten Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Sofern man es mit stark saugenden Füllstoffen zu tun hat, vor allem also auch mit Sägespänen und Holzmehl, müssen diese vor der Verarbeitung mit Wasser gesättigt werden, da sie andernfalls die Magnesiumchloridlauge aufsaugen und festhalten würden. Vielfach empfiehlt es sich auch, statt der Tränkung mit Wasser, Seifenlösung, Carbolineum oder Lösungen von Harz, Kautschuk oder Paraffin in Spiritus, Terpentin, Benzol oder Petroläther zu verwenden, da hierdurch das Steinholz wasserdicht wird und besonders bei Verwendung von Carbolineum auch in hygienischer Beziehung gewinnt.

Die fertig hergerichteten Rohstoffe werden gewöhnlich in der Reihenfolge zusammengebracht, daß man zunächst die Magnesia mit der Farbmenge mischt und dann dem Füllstoff zusetzt. Die trocken vorbereitete Masse wird alsdann mit der Lauge zu einer erdfeuchten Masse verarbeitet. Hat man den Füllstoff vorher mit Wasser quellen lassen oder mit Lösungen imprägniert, so empfiehlt es sich, die Lauge zu der Mischung von Magnesia und Farbe zuzugeben und so zunächst einen dünnflüssigen Brei herzurichten, in welchen man den Füllstoff hineinarbeitet. In kleinen Betrieben erfolgt die Durchmischung der Rohstoffe von Hand in ähnlicher

Weise wie bei der Mörtelbereitung. Im Großbetriebe benutzt man Mischmaschinen, wie sie in der Mörtelindustrie üblich sind (s. Mörtel).

Bei der Herstellung von Werkstücken aus Xylolith verwendet man im allgemeinen auf 1 Tl. gebrannter Magnesia etwa 5—6 Tl. Holzmasse. Das Mischen von Magnesia und Holzmehl (Sägemehl) erfolgt in der Weise, daß man der Magnesia zunächst geringe Holzmehlmengen zusetzt und diese mit fortschreitender Mischung steigert, bis alles Holzmehl eingetragen ist. Sind Farbenzusätze erforderlich, so werden diese gleich im Anfang mit der Magnesia in die Mischmaschine eingebracht. Die trocken vorbereitete Masse wird in Misch- und Knetmaschinen mit der Magnesiumchloridlauge durchtränkt und die nunmehr gebrauchsfertige Masse in eiserne Formen gebracht und der Wirkung starken Preßdrucks ausgesetzt. Für kleinere Stücke genügt eine kräftige Spindelpresse, während man bei größeren Werkstücken hydraulische Pressen benutzt. Der Pressedruck wird unter langsamem Ansteigen des Druckes so lange gesteigert, bis die feuchte Masse etwa auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens zusammengepreßt ist. Wegen der Elastizität der gepreßten Masse muß man den Druck so lange auf ihr lasten lassen, bis vollständige Erhärtung des Bindemittels stattgefunden hat. Nach dem Abbinden werden die Preßlinge den Formen entnommen und zunächst an der Luft, später unter Benutzung künstlicher Wärme getrocknet. Nachdem alles überschüssige Wasser verdampft ist, zeigen die Formstücke ein im Verhältnis zu ihrer Größe überraschend geringes Gewicht. Vielfach erfahren die fertigen Preßlinge eine Nachbehandlung, indem man sie mit Caseinlösung, Chrombeize oder Paraffin imprägniert. So vorbehandelte Stücke lassen sich mit Teerfarben bemalen oder bedrucken.

Der Xylolith ist durch hochgradige Feuersicherheit ausgezeichnet; es leitet die Wärme und den Schall schlecht und läßt sich wie Holz nageln und mit Säge, Hobel und Drehstuhl bearbeiten. Xylolithplatten finden vielfache Verwendung als Belag für Fußböden, Wände, Ladentische, Arbeitstische u. dgl.

Etwas anders gestaltet sich der Arbeitsgang, wenn nicht die Herstellung einzelner Werkstücke aus Xylolith das Ziel der Fabrikation ist, sondern wenn die Steinholzmasse zum Verlegen fugenloser Fußböden u. dgl. dienen soll. Dann löst sich das geschlossene Fabrikationsverfahren in Einzelprozesse auf, derart, daß nur noch die Fertigstellung der Masse im Betriebe der Fabrik erfolgt, die Formgebung und Verlegung aber Aufgabe des Bauhandwerkers wird.

Wenn auch in manchen Fällen Steinholzarbeiten von Kleinunternehmern ausgeführt werden, die aus gerade vorhandenen Füllstoffen mit Hilfe von SOREL-Zement meist recht primitive Arbeiten ausführen, so wird doch bei größeren und besseren Bauausführungen die Steinholzmasse meist trocken voigmischt von der Fabrik geliefert; die Bauausführung beschränkt sich alsdann auf das Durcharbeiten der Masse mit Magnesiumchloridlauge und auf die Verlegung an Ort und Stelle.

Die Verwendung von Kunstholzmassen als Fußbodenbelag, Treppenbelag, Wandverkleidung u. dgl. setzt das Vorhandensein eines geeigneten Untergrundes voraus. Die Hauptbedingung, die an jeden Untergrund für das Aufbringen von Steinholzmassen zu stellen ist, ist Festigkeit. Je fester der Boden ist, desto dünner kann die aufgetragene Steinholzschicht ausfallen. Den besten Untergrund stellt Stampfbeton dar; doch läßt sich Steinholz auch auf Tonplatten, Asphalt und Bretterfußböden verlegen, wodurch er besonders auch geeignet erscheint, alte und ausgetretene Fußböden wieder herzurichten. Um eine gute Verbindung zwischen der Steinholzmasse und dem Untergrund zu erreichen, muß die Oberfläche des Unter-

grundes möglichst rauh sein; daher sind glatte Steinflächen aufzurauen und Bretterfußböden etwa in der Weise vorzubereiten, daß man eine Anzahl Nägel, die mit dem Kopf einige Zentimeter hervorragen, in sie einschlägt. Auch gegen andrängendes Wasser muß der Untergrund unbedingt Schutz bieten. Wo Wasserandrang zu befürchten ist, müssen daher die Grundierungsarbeiten in wasserdichtem Beton ausgeführt werden. (s. Beton unter Mörtel). Vor dem Aufbringen der Steinholzmasse ist der Untergrund mit einer ganz dünn angerührten Aufschlammung von gebrannter Magnesia in Magnesiumchloridlösung, sog. Magnesitschlicker, kräftig zu behandeln, da nur hierdurch eine feste Verbindung zwischen Masse und Steinholzauflage erreicht wird.

Das Verlegen der Kunstholzmasse geschieht meistens in der Weise, daß man zunächst eine Grobschicht aufbringt, auf welche später die Feinschicht aufgetragen wird. Die anzuwendenden Mischungsverhältnisse richten sich ganz und gar nach dem Verwendungszweck und können in sehr weiten Grenzen schwanken. Einige Anhaltspunkte für Grobmischungen und Feinmischungen kann man aus den folgenden Zusammenstellungen nach MÜLLER entnehmen:

Grobschichten.

- a) Für normale Verhältnisse: Magnesia 6 l = 4,5 kg, nasse Sägespäne 15 l = 2,5 kg Trockengewicht, Chlormagnesiumlauge von 25° B \acute{e} . 4 l = 1,5 kg MgCl₂;
 b) für feuchte Räume bei guter Schalldämpfung: Magnesia 6 l = 4,5 kg, Sägespäne 12 l = 2,2 kg Trockengewicht, Carbolineum 1½ l = 1,35 kg, Chlormagnesiumlauge von 15° B \acute{e} . 5 l = 1,25 kg MgCl₂;
 c) für feuchte Räume ohne Rücksicht auf Schalldämpfung: Magnesia 6 l = 4,5 kg, Schlacken-
 grus 12 l = 8,0 kg, Chlormagnesiumlauge von 15° B \acute{e} . 7 l = 1,75 kg MgCl₂;
 d) für trockene, luftige Räume: Magnesia 4,5 l = 3,4 kg, Füllstoffe 13–14 l, Chlormagnesium-
 lauge von 18° B \acute{e} . 7 l = 2 kg MgCl₂.

Feinschichten.

- a) Warmer elastischer Belag (in 18–20 Stunden hart).
- | | | | | |
|---------------------|----------------|---|-------|----------------------------|
| Magnesit | 7 l = 5,25 kg | Farbe | 2/3–2 | l = 0,50–1,50 kg |
| Holzmehl | 6 „ = 0,85 „ | Imprägnieröl | 1 | „ = 0,75 „ |
| Korkgries | 5 „ = 1 „ | Chlormagnesium-
lösung von 20° B \acute{e} | 5½ „ | = 1,75 „ MgCl ₂ |
| Kieselgur | 2–3 „ = 0,16 „ | | | |
- b) Warmer fester Belag (in 15–24 Stunden hart).
- | | | | |
|--------------------|-----------------------|--|--------------------------------|
| Magnesit | 6 l = 4,50 kg | Talkum | 1 l = 0,75 kg |
| Holzmehl | 12 „ = 1,70 „ | Imprägnieröl | 2 „ = 1,75 „ |
| Farbe | 2/3–2 l = 0,50–1,50 „ | Chlormagnesiumlösung von 20° B \acute{e} | 6 „ = 2,00 „ MgCl ₂ |
- c) Halbwarmer mittelharter Belag (in 15–24 Stunden hart).
- | | | | | |
|-----------------------|---------------|---|-------|----------------------------|
| Magnesit | 6 l = 4,50 kg | Farbe | 2/3–2 | l = 0,50–1,50 kg |
| Holzmehl | 6 „ = 0,85 „ | Imprägnieröl | 1 | „ = 0,90 „ |
| Asbestfaser | 6 „ = 2,40 „ | Chlormagnesiumlösung
von 20° B \acute{e} | 5½ „ | = 1,75 „ MgCl ₂ |
| Kieselgur | 1 „ = 0,25 „ | | | |
- d) Halbwarmer fester Belag (in 20–36 Stunden hart).
- | | | | | |
|-----------------------|---------------|---|-------|-------------------------|
| Magnesit | 6 l = 4,50 kg | Farbe | 2/3–2 | l = 0,50–1,50 kg |
| Asbestfaser | 12 „ = 4,80 „ | Chlormagnesiumlösung
von 20° B \acute{e} | 5–6 „ | = 2 „ MgCl ₂ |
| Kieselgur | 1 „ = 0,25 „ | | | |
- e) Kalter steinartiger Belag (in 18–36 Stunden hart).
- | | | | |
|------------------------|---------------|---|--------------------------------|
| Magnesit | 6 l = 4,50 kg | Chlormagnesiumlösung von
20° B \acute{e} | 4–6 l = 2 kg MgCl ₂ |
| Steinmehl | 10 „ = 12 „ | | |
| Asbestfasern | 2 „ = 0,80 „ | | |

Nachdem der Untergrund in vorbeschriebener Weise am besten unter Anwendung von Bürsten mit Magnesitschlicker bearbeitet worden ist, bringt man nacheinander die Grobschicht und die Feinschicht auf. Das Aufbringen erfolgt am besten in der Weise, daß man quadratische Felder aus Latten oder Stahllinealen herstellt, die man voll füllt und mit Glattschienen glatt streicht. Ist ein Feld voll gelegt, so wird ein entsprechendes folgendes Feld vorbereitet und nach Heraus-

nehmen der Zwischenlineale mit Steinholzmasse gefüllt. Feinschichten werden mit einer Kelle abgeglättet, während man Grobschichten möglichst rauß läßt, auch wohl nachträglich aufraut, um eine gute Verbindung mit der Feinschicht zu sichern. Kehlen und Fußleisten werden in entsprechender Weise an Ort und Stelle hergerichtet; manchmal zieht man es vor, Kehlen und Fußleisten in der Werkstätte durch Ziehen mit Kellen oder unter Benutzung von Gipsformen herzurichten und die fertigen Formstücke mit Steinholzmasse einzukitten.

Besondere Wirkungen lassen sich durch Benutzung verschieden gefärbter Steinholzmassen erzielen, indem man Teile der zu belegenden Flächen mit Schablonen belegt und die nach dem Wegnehmen der Schablonen verbleibenden Lücken mit anders gefärbter Steinholzmasse ausfüllt. Terrazzo- und Mosaikimitationen erhält man, wenn man verschieden gefärbte Steinholzmassen durch Siebe streicht und die durchfallende Masse, die aus Kügelchen der verschieden gefärbten Steinholzmassen besteht, in vorbeschriebener Weise aufträgt. Auch kann man eine ähnliche Wirkung erreichen, wenn man in die aus einer Steinholzmasse hergerichteten Flächen mittels Stachelwalzen oder Rippenwalzen Eindrücke macht und in diese nach dem Erhärten anders farbige Steinholzmassen einträgt.

Der fertige Steinholzfußboden wird nach dem Erhärten mit Hobeln und Ziehklängen bearbeitet oder, wenn er scharfe Steinzusätze erhalten hat, mit Schleifsteinen abgeschliffen, wodurch namentlich bei Mosaik- und Terrazzoarbeiten das Aussehen wesentlich gehoben wird. Schließlich kann der Steinholzfußboden in bekannter Weise durch ohnern mit Wachs, Terpentinlösungen oder Paraffin poliert werden.

Literatur: J. BERMBACH, Baustoffe, besondere Kunststeine. Selbstverlag. Köln 1910. — A. BOHNAGEN, Der Kunststein. Leipzig 1909. — S. LEHNER, Die Kunststeine. Wien-Leipzig 1912. — K. MÜLLER, Praktische Anleitung für Steinholzarbeiten. 3. Aufl. Selbstverlag, Gommern 1908.

H. Kühl.

Steinkohle ist das wichtigste der brennbaren Mineralien (Kautobiolithe). Ihr Aussehen ist schwarz, glänzend oder matt, ihr Bruch verschieden, muschlig oder schiefbrig. Härte 2–2,5; *spez. Gew.* 1,2–1,7. Mit freiem Auge läßt sich keinerlei organische Struktur erkennen. Die Steinkohle kommt hauptsächlich in der Steinkohlenformation vor; die in dieser Formation vorkommenden Kohlen haben die größte wirtschaftliche Bedeutung. Doch haben auch die älteren Formationen, wie das Praecambrium, das Silur und Devon, schon kohlige Einlagerungen, die allerdings von wesentlich geringerer Bedeutung sind. In den jüngeren geologischen Zeitaltern, im Dyas, Trias, im Jura und in der Kreide finden sich immer noch namhafte Steinkohlenflöze, und auch im Tertiär sind steinkohlenähnliche Bildungen nicht selten.

Zwischen den Steinkohlenablagerungen der nördlichen und denen der südlichen Halbkugel bestehen tiefgehende Unterschiede. Während die Steinkohlenvorkommen der nördlichen Halbkugel in überwiegendem Maße dem Carbon angehören, von dem teils die obere Abteilung, das „produktive“ Carbon, teils die untere flözförend ist, gehören die auf der südlichen Halbkugel auftretenden Kohlenlager einem besonderen Formationssystem, der sog. Gondwanaformation, an (im Alter zwischen Obercarbon und Jura), bei der nur die untere Abteilung für die Flözföhrung in Betracht kommt.

Die Flora, deren Reste im Carbon gefunden werden, wird in überwiegendem Maße aus Kryptogamen gebildet: Calamarien oder Schachtelhalme (Calamites, Asterophyllum, Annularia), Pteridophyten oder Farnkräuter (Neuropteris, Odontopteris, Pecopteris, Alethopteris, Lonchopteris, Callipteris), Sigillarien, Lepidodendron. Von

Tieren, die sehr selten gefunden werden, liegen hauptsächlich Insekten, dann geschwänzte Amphibien (Stegocephalen) vor. In den zwischen den Kohlschichten gelagerten Schiefertonbrüchen finden sich Süßwassermuscheln und dann auch marine Fossilien, wie Muscheln, Brachiopoden, Fische, Crustaceen und Cephalopoden. Als Begleitmineralien der Steinkohle kommen vor: Schwefelkies, teils in feinen Lamellen auf Spaltflächen, teils in kleineren oder größeren Konkretionen, Kalkspat, Spateisenstein, Phosphorite in Knollen und Kohleneisensteine (Eisencarbonate), ferner Gips, Glaubersalz, Eisenvitriol, Alaun, Chlornatrium, Markasit und Brauneisenstein; schließlich auch Sphärosiderit- und Dolomitzkonkretionen, die von besonderem Interesse sind.

Entstehung. Die Eigenart der Steinkohle im Vergleich zu den anderen Gesteinen der Erdrinde hat frühzeitig die Gelehrten zu Erklärungen ihrer Natur und Entstehung angeregt. Während AGRICOLA 1544 die Steinkohle für verdichtetes Erdöl hielt, ohne dem Ursprung dieses letzteren weiter nachzuforschen, haben VALERIUS CORDUS († 1544) und BALTHASAR KLEIN (1592) für die Steinkohle pflanzlichen Ursprung angenommen. Wenn auch später noch von einzelnen Gelehrten die anorganische Natur der fossilen Brennstoffe behauptet wurde, so blieben diese Ansichten nur sporadisch. Die Entstehung der fossilen Brennstoffe aus Pflanzen steht seither umso mehr fest, als durch mikroskopische Untersuchungen der Kohlen, die namentlich H. F. LINK schon 1838 ausführte, ihre pflanzliche Struktur erwiesen worden ist. Auch GÖPPERT (1848) und GÜMBEL (1883) haben durch ihre Forschungen, die sich an die von LINK anschließen, den Beweis dafür erbracht, daß die Steinkohlen ihren Ursprung in einer zugrundegegangenen Flora haben. Ist man sich aber über diese Grundfrage einig, so ist die Frage, auf welche Weise die ungeheuren Pflanzenansammlungen, die das Urmaterial für die großen Kohlenlager gebildet haben, zustande gekommen sind, noch nicht endgültig geklärt. Während eine Richtung der geologischen Wissenschaft die große Anhäufung von Pflanzen durch Zusammenschwemmung erklärt, so z. B. v. BEROLDINGEN, in neuerer Zeit GRAND'EURY und FAYOL, so ist die andere Richtung der Ansicht, daß, wie C. F. NAUMANN in seiner „Geognosie“ sagt, „den meisten und ausgedehntesten Flözen ihr Material durch eine Vegetation in situ geliefert worden sei“. GÜMBEL hat für diese beiden Ansichten die Ausdrücke Allochthonie bzw. Autochthonie eingeführt. Nach den neueren und neuesten Forschungen scheinen beide Bildungsarten nachweisbar zu sein; beide sind durch besondere Merkmale gekennzeichnet. Während in autochthonen Lagerstätten im Liegenden fast stets Stigmarien, d. h. die unterirdischen Organe von Bäumen, auftreten, deren Wurzelenden das Gestein nach allen Richtungen durchsetzen, so fehlen diese Stigmarien bei allochthonen Kohlenvorkommen fast ganz oder kommen nur ganz vereinzelt und stets ohne die Wurzelenden vor. Für Autochthonie spricht ferner das Vorkommen aufrechtstehender Baumstämme, dann die große Ausdehnung und gleichmäßige Beschaffenheit der Flöze und die Reinheit der Kohle, während das Gegenteil dieser Erscheinungen auf Allochthonie schließen läßt. Die Umwandlung der Pflanzen in die uns vorliegenden fossilen Brennstoffe bewirken Zersetzungsprozesse, die je nachdem, ob sie an der Luft, unter ungenügendem Luftzutritt oder unter Luftabschluß verlaufen, verschiedene Produkte liefern. Im ersten Falle, der Verwesung genannt wird, bleiben keine festen organischen Rückstände; es entsteht Kohlendioxyd, Wasser u. s. w. Bloß gewisse schwer angreifbare Stoffe wie Harze, Wachse u. dgl. leisten dieser Oxydation Widerstand (Liptobiolithe). Die Zersetzung unter zeitweise ungenügendem Luftzutritt ist die Vermoderung, in besonderen Fällen Vertorfung; hierbei bleibt ein

kohlenstoffhaltiger Rückstand zurück. Bei völligem Luftabschluß spricht man von Fäulnis. Die beiden Prozesse der Vermoderung und Vertorfung, bei denen Produkte von höherem Kohlenstoffgehalt entstehen, sind von GÜMBEL Inkohlung genannt worden. Sie werden durch Mikroorganismen eingeleitet und setzen sich dann von selbst fort. Der Inkohlung unterliegt vor allem die Landflora, wobei Humus entsteht, während aus den echten Wasserorganismen durch den Faulprozeß das Sapropel (Faulschlamm) gebildet wird. Infolge des höheren Protein- und Fettgehalts der Wasserorganismen wird durch die Fäulnis nicht eine Inkohlung eingeleitet, sondern die Bituminierung; es entstehen wasserstoffreichere Produkte als die aus dem Humus entstandenen Kohlen. Je weiter der Inkohlungsprozeß fortschreitet, desto mehr wächst die Kohlenstoffkonzentration der festen Zersetzungsprodukte. Da nun nach Tabelle I der Kohlenstoffgehalt von Holz über Torf, Braunkohle, Steinkohle bis zum Anthrazit nahezu konstant zunimmt, so liegt die Ansicht, daß die kohlenstoffreicheren Brennstoffe aus den kohlenstoffärmeren durch allmähliche Umwandlung entstanden sind, sehr nahe.

Tabelle I.

		C	H	O
Holz		50	6	44
Torf		55 60	6 5	39 35
Lignit		65	5	30
Braunkohle		70	5	25
		72	5	23
		74	5	21
		76	5	19
		78	5	17
Steinkohle	Flammkohle	80	5	15
	Gaskohle	82	5	13
		84	5	11
	Kokskohle	86	5	9
		88	5	7
	Magerkohle	90	5	5
		92	4	4
	Anthrazit	94	3	3
		96	2	2
		98	1	1

Einer der Hauptvertreter dieser sog. „Umwandlungstheorie“ ist POTONIÉ, der behauptet, daß Braunkohle, Steinkohle und Anthrazit nur Stadien eines Zersetzungs Vorgangs an einem im Prinzip gleich zusammengesetzten Urmaterial sind. Auch CREDNER sagt: „Die Länge der geologischen Zeiträume ist der Hauptfaktor bei der fortschreitenden Entwicklung der Kohlengesteine, so daß deren Kohlenstoffreichtum in demselben Maße zunimmt, je älter sie sind. Torf, Braunkohle und Steinkohle sind einzelne Stadien des besprochenen Verkohlungsprozesses der Pflanzenmasse, Anthrazit und Graphit die Endprodukte desselben.“ J. ROTH erklärt den Begriff Braunkohle (und damit auch „Steinkohle“) für einen geologischen, der nicht auf bestimmte physikalische oder chemische Eigenschaften gegründet sei.

Diesen Ansichten entgegengesetzt sind die anderer namhafter Geologen und namentlich der Chemiker. PARROT und MOHR vertreten die Ansicht, daß Meerespflanzen, die unter dem Sammelnamen

der Tange bekannt sind, das Material für die Steinkohlen geliefert haben. Gegen diese Theorie wird geltend gemacht, 1. daß es unwahrscheinlich ist, daß die Tange selbst bei massenhafter Ansammlung in abgestorbenem Zustande den Meeresboden erreichen, 2. daß es bei Tiefbohrungen bisher nicht geglückt sei, Tangreste zutage zu fördern, 3. daß Meerespflanzen in der Steinkohle nicht und Reste von Meeres-tieren nur in unbedeutender Menge vorkommen und 4. daß die Steinkohle arm ist an erdigen Bestandteilen. Dagegen wird von Anhängern der „Tangtheorie“ eingewendet, daß es nur auf Vermutungen beruhe, daß Tangüberreste nicht auf den Meeresgrund sinken, daß ferner der mitunter sehr beträchtliche Aschengehalt der

Steinkohle von Mineralsubstanz herrühre, die mit der Kohlensubstanz auf das innigste gemischt sei und die nicht nur durch Infiltration in die Kohlen eingedrungen sein kann, daß Meerespflanzen sich deshalb nicht nachweisen lassen, weil sie in abgestorbenem Zustande rasch der Fäulnis unterliegen und sich schnell in eine strukturlose Masse verwandeln, und daß schließlich tierische Schalen Kalkgebilde sind, die, von der entstehenden Kohlensäure in Calciumbicarbonat übergeführt, in Lösung gebracht werden. Am schärfsten haben DONATH und seine Mitarbeiter ihre Ansicht präzisiert, indem sie neben den bisher bekannten chemischen und physikalischen Unterschieden der Stein- und Braunkohle auch noch eine Reaktion fanden, das Verhalten der beiden Kohlenarten gegen verdünnte Salpetersäure, die auf jede Braunkohle schwächer oder stärker einwirkt, während Steinkohle unempfindlich gegen sie ist. Diese Reaktion ist gewissen, nicht näher bekannten Abbauprodukten des Lignins eigen. Reine Cellulose gibt die Reaktion nicht, Holz sehr deutlich, Braunkohle sehr stürmisch. Auch durch Kontaktmetamorphose aus Braunkohle entstandene anthrazitähnliche Produkte reagierten merkbar. Nun wäre es ja denkbar, daß die Steinkohle infolge weitergehender Zersetzung diese Ligninabbauprodukte nicht mehr zeigt, wie dies ja auch bei der Meilerholzkohle der Fall ist. Aber selbst wenn man dies annehmen will, so sprechen andere Gründe dagegen, daß das Urmaterial der Steinkohle dasselbe war, wie das der heutigen Braunkohle. Vor allem deutet der bedeutend höhere Stickstoffgehalt der Steinkohlen (Tabelle II)

Tabelle II. Stickstoff in Reinkohle.

Braunkohlen	N	Steinkohlen	N
Böhmische: Ossegger	0,92	Westfälische: Rhein-Elbe	1,36
Zieditzer	0,80	Hannibal	1,59
Sächsische: Webauer	0,50	Zollverein	1,63
Russische: Ferghana	0,68	Oberschlesische: Königin Luise,	
Tschulkowa	0,91	Heinitz-Flöz	2,58
Amerikanische: Dawson-County, Mon-		Morgenstern	0,52
tana	0,98	Englische: Thakerley Coll. Tyldesley .	1,51
Stark-County, North-Dakota	0,88	Cannelkohle von Wigan	2,20
		Amerikanische: Alleghany-County Lord	1,94
		Pittsburg-County, Oklahoma	2,10

darauf hin, daß das Urmaterial der Steinkohle zu einem wesentlichen Teil animalischer Natur war. BERTELSMANN weist darauf hin, daß der Stickstoffgehalt der Steinkohle unmöglich aus den Hölzern der älteren Erdperiode stammen kann, wenn man aus der Zusammensetzung unserer jetzigen Hölzer auf die der älteren Perioden schließen darf. Manche Forscher führen die Eigenschaft des Backens der Steinkohle bei der Verkokung auf ihren Gehalt an Stickstoffverbindungen zurück. DONATH hat beobachtet, daß Proteinsubstanzen, wie Casein, tierisches Albumin, die Eigenschaft des Backens in besonders ausgesprochenem Maße besitzen und daß ihre Verkokungsrückstände ebenso wie der Steinkohlenkoks größere Mengen des ursprünglichen Stickstoffs und des organisch gebundenen Schwefels enthalten. Zur Stützung der Ansicht, daß die natürlichen Kohlen eine kontinuierliche Reihe bilden, haben die Versuche zur künstlichen Herstellung der Kohle im Laboratorium erheblich beigetragen. Solche Versuche liegen vor von GÖPPERT, CAGNIARD-LATOUR, VIOLETTE, FRÉMY u. a.

POTONÉ führt Versuche von A. PETZHOLDT als Beweis für seine Theorie an. Letzterer setzte Holz in starkwandigen Gußeisenbüchsen hohen Temperaturen aus und erhielt hierbei eine kohlenähnliche Substanz. BERGIUS bemängelt bei diesem Versuch, daß Temperaturen hierbei angewendet wurden, die die Inkohlungs-

temperatur weit überschreiten, und daß somit der Versuch bloß eine trockene Destillation mit Zersetzung der flüssigen und gasförmigen Destillationsprodukte vorstellt. Es kann auch füglich bezweifelt werden, daß der so erhaltene kohlige Rückstand bei der trockenen Destillation die der natürlichen Kohle eigentümlichen gasförmigen und flüssigen Produkte (aromatische Kohlenwasserstoffe und Ammoniak) ergibt. BERGIUS führte seinerseits Versuche durch, bei denen der Inkohlungsprozeß analog den natürlichen Verhältnissen in Gegenwart von großen Mengen flüssigen Wassers unter Anwendung hohen Druckes bei niedrigerer Temperatur vor sich gehen sollte. Die erhaltenen Kohlen entsprechen in ihrer Zusammensetzung den natürlichen Fettkohlen. In der Annahme, daß diese künstlichen Kohlen im wesentlichen den natürlichen gleich sind, berechnet BERGIUS das Alter der mesozoischen Kohlen aus der Dauer von 2 Versuchen und der hierbei erhaltenen Kohlenstoffkonzentration in den Produkten auf 7–8 Millionen Jahre und behauptet, daß das Ausgangsmaterial, sofern es nur pflanzlichen Ursprungs ist, keinen wesentlichen Einfluß auf die entstehende Kohle gehabt hat. Nur für Sapropelite gelten andere Gesetze, da die Stabilität und Zerfallsprodukte ihres Ausgangsmaterials ganz andere sind. BERGIUS geht in seinen Schlüssen noch weiter. Im Verkohlungswasser des Torfes, den er als Ausgangsmaterial benutzt, fanden sich, kolloidal gelöst, Stoffe vom Charakter hoher Fettsäuren. Solche kolloidalen Lösungen können durch Elektrolyte konzentriert werden, wie er durch Behandlung des Reaktionswassers mit Natriumchlorid zeigte. Da sich nun Petroleum meist in der Nähe von Salzlagern findet, so kann man sich vorstellen, daß die bei der Verkohlung von organischem, meist tierischem Material gebildeten fettartigen, bei ihrem Zerfall das Petroleum bildenden Verbindungen durch das bei der Inkohlung gebildete Wasser kolloidal gelöst und dann an ein Salzlager transportiert wurden, wo sie durch das Salz koaguliert und dann der weiteren Zersetzung, die zum Petroleum führte, ausgesetzt wurden. O. SIMMERBACH bemerkt aber zu diesen Versuchen, daß es sich bei den erhaltenen Produkten wohl um künstliche Braunkohle bzw. um sog. Braunkohlenanthrazit, wie er in der Natur als Folge von Kontaktmetamorphosen vorkommt, keinesfalls aber um Steinkohle handeln kann. Diese Versuche können daher, so wertvoll sie in wissenschaftlicher Hinsicht sind, als Beweise für die Richtigkeit der „Umwandlungstheorie“ nicht herangezogen werden. Ebensowenig können die Pflanzenabdrücke, die sich in so reicher Zahl in der Kohle und den Schieferschichten zwischen den Kohlenflözen finden, als vollgültige Beweise dafür gelten, daß die Steinkohle aus diesen Pflanzen entstanden ist, sondern eher als Beweis dafür, daß sich die Steinkohle in plastischem Zustande befunden haben muß. So meint LE CHATELIER („Vom Kohlenstoff“, S. 77): „Wenn nämlich die Torflager in den Vogesen, welche heute mehrere m dick sind, ebenfalls in den Boden versinken würden, so würde es bald nicht mehr möglich sein, irgend eine der feinen Fasern zu entdecken, aus denen sie zusammengesetzt sind; aber man fände wahrscheinlich einige von den Fichtenstämmen wieder, welche heute inmitten des Torfes wachsen und dabei keineswegs das Material liefern, aus dem er sich bildet.“ Es muß daher als wahrscheinlich angenommen werden, daß der Standpunkt DONATHS der richtige ist, wonach Braunkohle und Steinkohle durchaus voneinander verschieden sind und Braunkohle weder durch eine längere Dauer des Verkohlungsprozesses noch durch Kontaktmetamorphose in Steinkohle übergehen kann. Das pflanzliche Urmaterial der Braunkohle war durchaus ligninhaltig, während das Urmaterial der Steinkohle höchstwahrscheinlich der Hauptsache nach ligninfrei war, mit Einschlüssen ligninhaltiger, also Holzpflanzen, dagegen stets gewisse relativ größere Mengen von

Proteinstoffen, wahrscheinlich tierischen Ursprungs, enthielt. Bei der Bildung der Steinkohle hat in den meisten Fällen aus verschiedenen, noch nicht näher festgestellten Ursachen eine mehr oder minder weitgehende Erwärmung und Druckdestillation mitgewirkt.

Für diese Annahme sprechen Beobachtungen, die außer DONATH eine ganze Reihe von Forschern gemacht hat. DONATH hat bei den mit siedendem Benzol erhaltenen Extraktlösungen stets Fluoreszenz beobachtet, die nach neueren Anschauungen über den Zusammenhang von Fluoreszenz und Konstitution organischer Körper den linear oder angular anellierten mehrringigen Kohlenwasserstoffverbindungen der aromatischen Reihe eigen ist. Ferner hat er aus Steinkohle einen Körper gewonnen, den er als Methylantracen identifiziert hat. Denselben Körper haben auch BÖRNSTEIN aus einem Tieftemperaturteer einer westfälischen Kohle und LISSNER aus den Hangendgesteinen von Steinkohle isoliert. Ebenso haben PICTET und seine Mitarbeiter bei der Benzolextraktion von Steinkohle Körper der aromatischen und hydroaromatischen Reihe nachgewiesen, die keinesfalls durch eine Inkohlung bei gewöhnlicher Temperatur entstanden sein können. (Das Vorkommen geringer Mengen von Benzolen und Phenolen und anderen aromatischen Verbindungen in Braunkohlenteeren läßt sich unschwer auf das Lignin zurückführen, das ja auch Körper der aromatischen Reihe enthält.)

Die höheren Temperaturen können aus denselben Ursachen entstanden sein wie die bis zur Entzündung führende Selbsterwärmung mancher in großen Haufen aufgestapelter organischer Stoffe, wie etwa Heu, fetthaltiger Fasern u. dgl. Es können auch durch den Druck allein derartige Wirkungen hervorgerufen werden, wie sonst nur durch Wärme, so z. B. Druckdestillation. In der Kohle sind vielfach flüssige, erdölartige Produkte in nicht unerheblicher Menge gefunden worden, die mit größter Wahrscheinlichkeit nur durch Druckdestillation entstanden sein können. DONATH nimmt nun an, daß diese Druckdestillation je nach dem Ausgangsmaterial und den geologischen Verhältnissen bis zu einem verschieden hohen Grad erfolgt ist, wobei die am Entweichen gehinderten flüssigen Produkte allmählich durch Polymerisation und Kondensation in immer dickflüssigere und schließlich in feste Substanzen übergingen, so daß die Steinkohle schließlich als inniges Gemisch eines festen Verkohlungsrückstandes mit den anfangs flüssig gewonnenen und dann festgewordenen Destillationsprodukten von verschiedener Beschaffenheit resultiert. Diese Ansicht deckt sich mit der von BURGESS und WHEELER (*Ch. Ztrbl.* **1911**, II, 61) sowie von A. PICTET (*Ch. Ztrbl.* **1919**, III, 222), nach welcher Steinkohle aus 2 Hauptsubstanzen besteht, von denen die eine von der Cellulose herrührt, die bei der Entgasung hauptsächlich Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff ergibt, während die andere, Harzteile, aus Harz, Terpenen und Gummiarten entstanden ist und bei der Entgasung höhere Kohlenwasserstoffe ergibt, die sich bei der hohen Entgasungstemperatur weiter zersetzen. Nur der Harzteil ist löslich und unzersetzt flüchtig; er liefert den Vakuumteer, bzw. daraus die Kohlenwasserstoffe des gewöhnlichen Teers und des Leuchtgases. Kohlenoxyd, Ammoniak, Phenole und Koks sind Zersetzungsprodukte des beständigen Huminteils.

Neuerdings kommt MARCUSSON auf Grund seiner Versuche zu der Annahme, daß Braunkohle und Steinkohle als wesentlichen Bestandteil aus pflanzlichem Rohmaterial entstandene Furanharze enthalten, welche den hohen Phenolgehalt des Braun- und Steinkohlenteers bedingen. Die für Braunkohle so charakteristische Reaktion mit verdünnter Salpetersäure erklärt er als Nitrierung der Furanharze, die sehr leicht erfolgt und rotgefärbte Nitroverbindungen ergibt, während die Furan-

harze der Steinkohle aus denen der Braunkohle durch Wasserabspaltung und Polymerisation entstanden und deshalb gegen Salpetersäure (wie auch gegen Alkali u. s. w.) beständiger sind. Das Vorhandensein der Methoxylgruppe in der Braunkohle und ihr Fehlen in der Steinkohle erklärt er dadurch, daß bei der Inkohlung eine allmähliche Entmethylierung erfolgt (daher auch das Auftreten von Methan in den Grubenwetter). Das Backen der Steinkohle hat nach seiner Ansicht seinen Grund in dem Gehalt an Carboiden, bei deren Anwesenheit auch Braunkohle bläht und bäckt. Aus der Verschiedenheit der Produkte der trockenen Destillation auf eine Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien von Braun- und Steinkohle zu schließen, hält er für unrichtig, da die Verkokung beider Kohlenarten bei niedriger Temperatur mineralölartige Destillate ergibt. Diese Argumente sprechen nach MARCUSSENS Anschauung für die Richtigkeit der „Umwandlungstheorie“ (s. auch E. DONATH und A. LISSNER, Kohle und Erdöl, daselbst auch die einschlägige Literatur).

Was den Zusammenhang der Steinkohle mit dem Erdöl anlangt, so ist ja nachgewiesen, daß gewisse Kohlenwasserstoffe sich sowohl im Erdöl wie auch in der Steinkohle vorfinden. Aus diesen gemeinsamen Bestandteilen läßt sich zwar schließen, daß diese Kohlenwasserstoffe unter ähnlichen Bedingungen aus gleichen Substanzen entstanden sind. Es wäre aber gewagt, aus diesen Beobachtungen Schlüsse zu ziehen auf einen genetischen Zusammenhang zwischen Steinkohle und Erdöl. A. PICTET (*A. ch.* [9] **10**, 249 [1918]; *Ch. Ztrbl.* **1919**, III, 221) hat in seiner vorzüglichen Arbeit „Untersuchungen über die Steinkohle“ darauf hingewiesen, daß ein Teil des Erdöls aus der Steinkohle durch eine Art von langsamem Destillationsprozeß erfolgt sein kann, während WHEELER (*Ch. Ztrbl.* **1916**, II, 1089) der Ansicht ist, daß das Erdöl aus cellulosefreien Stoffen entstanden sein muß.

Zusammensetzung. Wenn man von „Zusammensetzung“ der Steinkohle oder der Kohlen schlechtweg spricht, so kann damit die prozentische Zusammensetzung oder auch die chemische Konstitution der Kohle gemeint sein. Während wir über die erstere für sämtliche bekannte Kohlenarten vollständig unterrichtet sind, so steht die Ermittlung der letzteren erst in ihren Anfangserfolgen. Die Bestandteile der Kohle sind teils organischer, teils anorganischer Natur. Im organischen Teil sind alle die Elemente vertreten, die auch die lebende Pflanze und das lebende Tier aufbauen: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Keines dieser Elemente kommt auch in elementarem Zustande in der Kohle vor, sondern stets in meist komplizierten Verbindungen. Besonders zu erwähnen ist dies vom Kohlenstoff, da die schwarze Farbe der Steinkohle zu der Annahme verführt, daß sie von freiem Kohlenstoff herrührt. Versuche von MÜCK, GUIGNET, FRÉMY und besonders FRISWELL haben überzeugend nachgewiesen, daß elementarer Kohlenstoff in der Kohle nicht enthalten ist. Die elementare Zusammensetzung einer Reihe von europäischen und überseeischen Kohlen ist bereits Bd. **III**, 74 ff. wiedergegeben. Aus der Elementarzusammensetzung der Steinkohlen auf ihre Eigenschaften zu schließen, hat sich als unmöglich erwiesen. Sowohl in ihrem Äußern als auch in ihrem Verhalten bei der Verbrennung, beim Erhitzen unter Luftabschluß u. dgl. können sich Kohlen von gleicher oder nahezu gleicher Elementarzusammensetzung ganz verschieden verhalten. Andererseits zeigen verschieden zusammengesetzte Kohlen oft ein ganz ähnliches Verhalten bei den genannten Vorgängen.

Der Gehalt an hygroskopischem Wasser ist für das Alter der Kohlen charakteristisch. Während die älteren Steinkohlen Gehalte von 1–4% aufweisen, so steigt der Wassergehalt bei den jüngeren Kohlen bis 12 ja 15%. Ausnahmen kommen

aber auch da vor. So hat beispielsweise der Anthrazit von Piesberg bei Osnabrück eine Hygroskopizität von 5,5. Dieser Wassergehalt bezieht sich nicht auf die frischgeforderte („grubenfeuchte“) Kohle, sondern auf solche, die bereits längere Zeit an der Luft verweilt hat. Als Maß für die Hygroskopizität einer Kohle kann nach RICHTERS diejenige Wassermenge dienen, welche von einer möglichst reinen, gepulverten und auf einem Uhrglas ausgebreiteten Kohle unter einer Glasglocke, deren Innenwand teilweise mit angefeuchtetem Papier belegt ist, bei einer Temperatur von 15° in 24 Stunden aufgenommen wird. Die mineralischen (Aschen-) Bestandteile der Steinkohle haben ihren Ursprung in dem verbliebenen Rest der Mineralbestandteile des Urmaterials, dem mineralischen Detritus, welcher mit der kohlebildenden Pflanzensubstanz gleichzeitig zum Absatz gelangt ist und in späteren Infiltrationen, welche die Steinkohle nach ihrem Absatz und später erfahren hat. Infolge der unter Wasser erfolgten Bildung der Steinkohle sind die hauptsächlichsten Mineralbestandteile der lebenden Pflanzen, die Alkalien, ausgelaugt worden und kommen daher nur in ganz geringen Mengen und meist in Form von Silicaten in dem vorwiegend aus Tonsilicaten bestehenden Detritus vor. Die Verschiedenheit der Aschenzusammensetzung erklärt sich durch die langen und weit auseinander liegenden Zeiträume der Absätze. Die erwähnten Infiltrationen bestehen zumeist aus Kalk- und Bitterspat, Eisencarbonat und Schwefelkies. In der durch Verbrennung der Steinkohle erhaltenen Asche erhält man weder qualitativ noch quantitativ die in der Kohle existierenden Mineralbestandteile, da sie durch die Einäscherung teils verflüchtigt, teils zersetzt werden. So wird der Schwefelkies als Sulfat, der Kalkspat als Calciumoxyd, wohl auch als Silicat in der Asche erscheinen (Tabelle III). Der Schwefel ist in der Steinkohle teils in der eben genannten Form als Schwefelkies, teils als Calciumsulfat, teils in organischer Bindung enthalten. Als „schädlicher“ Schwefel wird in der Technik der beim Verbrennen der Kohle als Schwefeldioxyd entweichende bezeichnet, also vor allem der Pyritschwefel und der

Tabelle III.

Bestandteile	Aschen der Durchschnittskohle von je 4 übereinanderliegenden Flözen zweier westfälischen Zechen				Inde- revier bei Aachen	Nieder- schlesien	Zwickauer Revier (Sachsen)	Kohlen von Dowlais (Südwalcs)		Anthrazit (Amerika)
Kieselsäure	27,365	10,639	6,676	4,656	1,700	31,300	60,210	39,640	37,610	43,080
Tonerde	22,552	15,224	14,127	7,651	2,210	8,310	31,360	39,200	38,180	39,640
Eisenoxyd	46,900	51,366	74,880	55,422	60,790	54,470	6,360	74,020	11,840	8,229
Kalk	2,686	12,298	3,121	21,372	19,229	3,440	1,080	2,260	1,810	9,380
Magnesia	0	6,702	0	9,823	5,030	1,600	0,350	0,260	2,570	3,000
Kali	0,300	0,350	0,070	0,110
Natron	0,237	0,080	0,280
Schwefelsäure	Spur	2,103	Spur	0,820	10,710	0,520	0,240	Spur	0,290	0
Phosphorsäure	0,541	0,390	0,534	0,464	3,010	2,000	0,210
	100,583	98,722	99,258	100,208	100,000	100,000	100,000	98,080	98,100	100,000
								98,080	98,830	99,080

.. = nicht bestimmt.

organische Schwefel. Die Entstehung des letzteren muß wohl auf den Schwefelgehalt des Urmaterials zurückgeführt werden. Der Stickstoff, der in wechselnden Mengen in der Steinkohle vorkommt, stammt teils aus den eiweißartigen Begleitstoffen der Cellulose, teils aus den tierischen Resten her, die nachweislich an der Steinkohlenbildung beteiligt waren. Bei der Destillation bildet er Ammoniak. Bezüglich der Hauptbestandteile Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ist die Zusammensetzung der Steinkohlen sehr wechselnd. Der Kohlenstoffgehalt überwiegt bei weitem. Wenn man den Wasserstoff und Sauerstoff auf die gleiche Menge Kohlenstoff bezieht, so zeigt sich eine mit dem Alter der Kohle fortschreitende Abnahme der beiden ersten Bestandteile. Ein Begriff, der besonders für die wärmetechnische Verwertung der Steinkohle von Bedeutung ist, ist der des disponiblen Wasserstoffs, d. h. desjenigen, der nicht als an Sauerstoff gebunden („innerlich verbrannt“) gedacht werden kann, also Gesamtwasserstoff— $\frac{1}{8}$ O. Ob der gebundene Wasserstoff in der Kohle bereits als Wasser vorliegt, dafür liegen keine Beweise vor. Steinkohle enthält stets mehr disponiblen Wasserstoff als gebundenen.

Was nun die Konstitution der Steinkohle (und der Kohle überhaupt) anlangt, so liegen Bestrebungen vor, für die Kohle, insbesondere die Steinkohle, eine bestimmte Formel aufzustellen. Dies setzt die Annahme voraus, daß die Steinkohle ein chemisches Individuum ist. Daß dies nicht der Fall ist, zeigte sich sofort bei der Behandlung mit Lösungsmitteln, wobei nur Bruchteile der Kohlensubstanz in Lösung gingen. Wäre die Kohle ein Individuum, so müßte sie bei einer Extraktion mit dem Lösungsmittel, das Teile zu lösen vermag, vollständig bis auf die mechanischen Beimengungen in Lösung zu bringen sein. Eine ganze Reihe von Forschern ist bemüht gewesen, der Kohle mit Lösungsmitteln zu Leibe zu gehen und so einzelne Verbindungen zu identifizieren, die am Aufbau der Kohlensubstanz beteiligt sind. Dies ist in einigen Fällen gelungen. Als Lösungsmittel dienten zumeist solche organischer Natur, wie Benzol, Chloroform, Phenol, Pyridin, Chinolin, Anilin. Die aus der Kohle mit den einzelnen Lösungsmitteln extrahierbare Substanzmenge wechselt je nach der Art der Kohle, aber auch nach der Art des Lösungsmittels. Pyridin hat sich als wirksamstes Mittel erwiesen. Seine Anwendung hat wohl BEDSON 1899 zuerst angeregt. JONES und WHEELER (*J. Ch. I.* **109**, 707 ff. [1916]) fanden, daß sich die Steinkohle durch Lösungsmittel, wie Pyridin und Chloroform, in celluloseartige und in harzartige Bestandteile zerlegen läßt, von denen die ersteren bei der trockenen Destillation Phenole ergeben, während aus den letzteren Körper erhalten werden, in denen Alkyl-, Naphthen- und ungesättigte hydroaromatische Radikale zu größeren Komplexen vereinigt sind und die bei der trockenen Destillation Paraffine, Olefine und Naphthene liefern. PICTET, gemeinsam mit RAMSEYER (*B.* **44**, 2486 [1911]) und KAISER (*C. r.* **163**, 358 [1916]), haben aus dem Benzol-extrakt von Steinkohle eine ganze Reihe von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen isoliert, wie Hexahydrofluoren, Melen, Dihydrotoluol, Dihydrometaxylool, dann Naphthene von der Formel C_nH_{2n} , wie $C_{12}H_{24}$, $C_{13}H_{26}$.

Sie sind der Ansicht, daß die Kohle aus einer Grundsubstanz von festen Kohlenwasserstoffen besteht, die mit einer dem Erdöl verwandten Flüssigkeit imprägniert ist. Ähnlicher Anschauungen sind (s. o.) auch DONATH und BURGESS und WHEELER (*Soc.* **99**, 649). F. FISCHER und seine Mitarbeiter im KAISER-WILHELM-INSTITUT FÜR KOHLENFORSCHUNG in Mülheim a. d. Ruhr haben die Ideen von PICTET aufgegriffen und einerseits die Ergiebigkeit der Kohlenextraktion mit Benzol durch Anwendung von Druck erhöht, andererseits das flüssige Schwefeldioxyd als Lösungsmittel eingeführt, so daß nun auch die gegen die Wärme des Extraktionsmittels

vielleicht empfindlichen Bestandteile der Kohle erfaßt und so unter Umständen auch über ihre optische Aktivität Aufschlüsse erhalten werden können. Positive Ergebnisse sind noch nicht bekannt, insofern nämlich, als bisher unbekannte Individuen auf diesem Wege noch nicht isoliert worden sind.

Die aus dem Teer der Gaswerke und Kokereien isolierten chemischen Verbindungen, die bei hoher Temperatur erhalten sind, können keine Anhaltspunkte für die in der Kohle präexistierenden Verbindungen geben, da sie nur als Ergebnisse von pyrogenen Zersetzungen und Polymerisationen anzusehen sind. Um die hohe Temperatur zu umgehen, haben A. PICTET und M. BOUVIER (*B.* **46**, 3342 [1913]) die Kohle im Vakuum von etwa 20 mm Quecksilber und bei einer Temperatur von höchstens 450° destilliert und hierbei einen Teer erhalten, aus dem sie, wie aus dem Benzolextrakt der Kohle, Hexahydrofluoren, Melen und Naphthene isoliert haben. Ähnliche Ergebnisse hat auch WHEELER erhalten. F. FISCHER und seine Mitarbeiter, besonders GLUUD, haben sich dann auch der Destillation der Kohle bei niedriger Temperatur und Atmosphärendruck zugewendet und haben den als primäres Destillat der Steinkohle erhaltenen Teer untersucht, wobei sie Paraffine, Olefine, Naphthene, partiell hydrierte aromatische und kernsubstituierte (zumeist methylierte) aromatische Kohlenwasserstoffe nachwiesen. Die nicht substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Naphthalin und Anthracen, fehlen in diesem Teer ebenso wie in den Kohlenextrakten. (Es ist ja bekannt, daß substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe durch die Hitze abgebaut werden zu weniger oder nicht substituierten Kohlenwasserstoffen.) Diese Beobachtungen sind auch schon vorher von verschiedenen Forschern, wie G. WILLIAMS, C. SCHORLEMMER, E. BÖRNSTEIN und M. G. CHRISTIE, gemacht worden (s. Bd. VII, 234).

Über die Bindung des Stickstoffs in der Kohle hat TERRES (*J. G.* **59**, 519 ff. [1916]) interessante Versuche angestellt. Um zu sehen, welche Stickstoffverbindungen bei der trockenen Destillation Ammoniak ergeben, hat er eine Reihe solcher destilliert und gefunden, daß nur Amino- und substituierte Aminogruppen dies vermögen. Deshalb schließt er daraus, daß die stickstoffhaltige Substanz der Kohle Eiweißcharakter haben muß. Damit erscheint die Ansicht BERTELSMANN'S (s. o.) auch experimentell befestigt. Was die schwarze Farbe der Kohle anlangt, so rührt der erste Hinweis, daß auch Verbindungen von Kohlenstoff mit Sauerstoff und Wasserstoff schwarzgefärbt sein können, von LUZI (*B. H. Ztg.* **1893**, **1896**) her. Die Pyrographitsäure z. B., die die Formel $C_{44}H_6O_6$ hat, ist von elementarem Kohlenstoff nicht zu unterscheiden. DONATH (*Z. angew. Ch.* **19**, 667 [1906]) hat beim Extrahieren von Stearinpech mit Äther und Benzol klare, schwarzgefärbte Lösungen erhalten, die beim Verdampfen des Lösungsmittels schwarze Rückstände lieferten. Ähnliche schwarzgefärbte Verbindungen sind also auch in der Steinkohle anzunehmen. Erfolgreiche Untersuchungen gerade über diese Körper liegen noch nicht vor.

Eigenschaften. Eine merkwürdige, bei allen Kohlen, besonders aber bei der Steinkohle vorkommende Eigentümlichkeit ist die Neigung zur Verwitterung und zur Selbstentzündung. Früher wurde letztere Erscheinung hauptsächlich auf den in der Steinkohle vorkommenden Schwefelkies zurückgeführt, der bei seiner Oxydation Wärme erzeugt und dadurch, daß er diese der Kohle mitteilt, sie auf die Entzündungstemperatur erwärmt. Neuere Forschungen haben ergeben, daß Verwitterung und Selbstentzündung die Folgen desselben Prozesses, der Sauerstoffaufnahme, sind und daß zwischen ihnen nur Gradunterschiede bestehen. Durch die Aufnahme von Sauerstoff werden der Kohlenstoff und Wasserstoff der Kohlensubstanz teilweise zu Kohlendioxyd bzw. Wasser oxydiert. Zum andern Teil tritt der Sauerstoff in die

Zusammensetzung der Kohle ein. Die Sauerstoffaufnahme beginnt bei frisch geförderten Kohlen bei gewöhnlicher Temperatur. In der Mehrzahl der Fälle verläuft der Oxydationsprozeß so langsam, daß sich selbst nach geraumer Zeit die eintretenden Veränderungen technisch wie analytisch nicht mit Sicherheit nachweisen lassen können. Auch Gewichtsverluste treten in diesen Fällen nicht ein. Es läßt sich im Gegenteil zuweilen eine geringe Gewichtszunahme nachweisen. Wenn bei der Oxydation beschleunigende Umstände vorkommen, wie z. B. äußere Wärmezufuhr durch Sonnenbestrahlung, Dampfrohre, Heizungsanlagen od. dgl. oder die Oxydationswärme des Pyrits oder auch, wie von manchen Forschern behauptet wird, Bakterientätigkeit, dann kann die Temperatur rasch ansteigen, so daß Entzündung der Kohle eintritt. In hohem Maße ist die Intensität des Oxydationsvorgangs von der chemischen Zusammensetzung der Kohle selbst abhängig. Es ist durch Versuche nachgewiesen worden, daß die Kohle ungesättigte Verbindungen enthält, die Brom zu addieren vermögen. Es ist nun wahrscheinlich, daß es gerade diese Verbindungen sind, die den Sauerstoff am begierigsten aufnehmen. FERD. FISCHER sieht deshalb den Bromverbrauch einer Kohle unmittelbar als das Maß für ihre Neigung zur Selbstentzündung an. Auch die Jodzahl nach HÜBL läßt Schlüsse auf die Entzündlichkeit einer Kohle zu. DENNSTEDT und BÜNZ (*Z. angew. Ch.* **1908**, 1825) wollen die Fähigkeit einer Kohle zur Selbstentzündung durch Beschleunigung dieser Reaktion selbst ermitteln und schlagen deshalb vor, reinen Sauerstoff bei 135 und 150° auf die trockene und feingepulverte Kohlenprobe einwirken zu lassen. Die Geschwindigkeit der mittels Thermometers beobachteten Temperatursteigerung (bzw. das Ausbleiben einer Temperaturerhöhung) gibt ein Maß für die Neigung der Kohle zur Selbstentzündung. Die Versuche der beiden genannten Forscher haben ergeben, daß die selbstentzündlichen Kohlen im allgemeinen einen niedrigen Gehalt an Wasserstoff und hohen Gehalt an Sauerstoff aufwiesen. Ferner war der Wassergehalt der Kohlen im lufttrockenen Zustande umso höher, je leichter sie sich entzündeten. Die letztere Beobachtung ist umso bemerkenswerter, als aus früheren Versuchen sich ein die Verwitterung direkt begünstigender Einfluß der Feuchtigkeit nicht nachweisen ließ. Nur bei an sich schwer absorbierenden oder kiesreichen Kohlen wird die Oxydation durch Feuchtigkeit befördert. Durch weitgehende Verwitterung erleidet die Kohle eine Abnahme des Heizwertes, desgleichen der Koksausbeute. Auch die Backfähigkeit der Kohle wird ungünstig beeinflusst. Diese Qualitätsverschlechterung wird vielfach aus einer Veränderung der Konstitution der Kohle erklärt. Diese Erklärung ist aber nicht notwendig, da die absolute und relative Abnahme des Kohlenstoffs und Wasserstoffs und die absolute Zunahme des Sauerstoffs die Verschlechterung genügend erklären. Über die Mittel zur Verhinderung der Verschlechterung und Selbstentzündung der Kohle gibt es eine ganze Literatur. Als unbedingt sichere Maßnahme hat sich die Lagerung unter Wasser erwiesen. Doch wird die Kohle dadurch so mit Wasser beladen, daß die so eintretende Wertverminderung der durch Verwitterung verursachten die Wage hält. Vollständiger Luftabschluß wird vielfach empfohlen, läßt sich aber nur schwer durchführen. HUDLER (*Gl.* **1915**, 869) schlägt vor, das Kohlenlager zu teeren. Ein anderes Mittel ist eine so ausgiebige Ventilation, daß die entstehende Wärme rasch abgeführt wird. Jedenfalls muß die Temperatur in Kohlenstapeln stets beobachtet werden, was sich vorteilhaft mit elektrischen Fernthermometern bewerkstelligen läßt. Wenn Stahlflaschen mit verdichtetem oder flüssigem Kohlendioxyd verwendet werden, die Ventile aus WOODSchem oder anderem leichtschmelzbaren Metall besitzen und in die Stapel eingebaut werden, so wird ein Brand durch das ausströmende Kohlendioxyd im Keim erstickt. Wichtig ist, daß die Kohlen-

stapel eine gewisse Höhe nicht überschreiten, so z. B. $2\frac{1}{2} m$, wie die deutschen Versicherungsgesellschaften vorschreiben.

Einteilung der Steinkohlen. Für die Klassifikation der Steinkohle gibt es mannigfache Grundsätze. In Hinblick auf das Urmaterial unterscheiden wir Humuskohlen, Faulschlammkohlen und Mischtypen. Die ersteren kommen als Glanzkohlen mit deutlicher Spaltbarkeit und lebhaftem tiefschwarzen Glanz und als Faserkohlen vor, welch letztere in der andern Kohle als dünne, feurige Schichten erscheinen, die stark abfärben. Die Faulschlammkohlen (Sapropelite) haben ein mattglänzendes, grauschwarzes Aussehen, einen muschligen bis unebenen Bruch und färben nicht ab. Sie sind bekannt unter dem Namen Cannelkohlen (Candle = Kerze, weil sie, angesteckt, mit leuchtender Flamme brennen), Bogheadkohlen, Turbanit u. s. w. Meist kommen die Steinkohlen nicht in den reinen Typen vor, sondern als Streifenkohlen, bei denen Lager von Glanz- und Mattkohlen abwechseln. Mit der Cannelkohle wird häufig der Brandschiefer verwechselt, worunter ein Schiefertön, der mit Kohle imprägniert ist, oder eine Aufeinanderfolge von dünnen Glanzkohlenstreifen und Schiefertönlagen zu verstehen ist. Ein anderes Einteilungsprinzip ist durch das Verhalten der Kohlen beim Verkoken gegeben. SCHÖNDORFF unterscheidet:

- | | | |
|---------------------------|--------------------------------------|--|
| I. Sandkohle: | } Koks rau, fein-
sandig, schwarz | { überall oder doch bis zum Rand locker,
festgesintert, in der Mitte locker,
überall festgesintert,
knospenartig aufbrechend, |
| II. Sinternde Sandkohle: | | |
| III. Sinterkohle: | | |
| IV. Backende Sinterkohle: | Koks grau und fest, | |
| V. Backkohle: | Koks glatt, metallglänzend, fest. | |

GRÜNER berücksichtigt auch noch die Flammbarkeit der Steinkohle und teilt sie demgemäß ein in:

I. Langflammige Sandkohlen, die mit langer, rauchender Flamme brennen und beim Erhitzen rissig werden oder zerfallen, ohne zu backen. Bei der trockenen Destillation liefern sie 50–60% sandigen bis leicht gesinterten Koks.

II. Langflammige Backkohlen (langflammige Fettkohlen, Gaskohlen, gasreiche Sinter- und Backkohlen), die ebenfalls mit langer, rauchender Flamme brennen, aber beim Erhitzen zusammenfritten. Der Rückstand beim Verkoken — etwa 60–68% — ist vollkommen gesintert, nicht gebacken.

III. Eigentliche Backkohlen (mittelflammige Fettkohlen, Schmiedekohlen, Essekohlen, Fettkohlen). Sie brennen mit weniger rauchender und glänzender Flamme, schmelzen beim Erhitzen und backen zusammen. Bei der trockenen Destillation liefern sie 68–74% eines geschmolzenen, aufgeblähten Koks.

IV. Kurzflammige Back- oder Fettkohlen (Kokskohlen, gasarme, ältere Back- und Sinterkohlen). Verbrennen mit kurzer, wenig rauchender, stark leuchtender Flamme und backen wenig beim Erhitzen. Sie geben beim Verkoken 74–82% eines geschmolzenen, kompakten bis gesinterten Koks.

V. Anthrazitische Kohlen (gasarme, magere Kohlen, ältere Sandkohlen). Sie sind schwer entzündlich, brennen mit kurzer, bald verschwindender, nahezu rauchloser Flamme. Bei der trockenen Destillation ergeben sie einen Rückstand von 82–90%, der leicht gesintert bis sandig ist.

Über den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Kohle und ihrer chemischen Zusammensetzung s. Bd. III, 46.

Allerdings kommt es vor, daß Kohlen von nahezu gleicher elementarer Zusammensetzung sich bei der Verkoken ganz verschieden verhalten.

Vorkommen	Zusammensetzung der Reinkohle in %			Koks aus Reinkohle %	Art des Kokes
	C	H	O + N		
Niederwürschnitz, Sachsen	82,34	4,73	12,93	66,43	sandig
Zwickau, Sachsen	82,59	4,75	12,65	77,20	gebacken
Zeche Alma, Flöz 4, Westfalen	87,47	5,03	7,50	75,80	schwach gesintert
Zeche Präsident, Dickebank, Westfalen	87,79	4,78	7,24	77,60	gebacken u. stark gebläht

Die nordamerikanische Landesuntersuchung unterscheidet 6 Gruppen von Kohle: I. Anthrazit; II. Magerkohle (Semianthrazit), eine durch Gebirgsdruck weniger stark umgewandelte Kohle; III. Halbfettkohle (Semi-bituminous); IV. die Fettkohle (bituminous), die die überwiegende Menge der nordamerikanischen Kohlen bildet; V. mindere Steinkohle (Sub-bituminous), die aber nach unserer Auffassung als Braunkohle bezeichnet werden müßte, und VI. Lignite, richtige Braunkohle.

Gewinnung. Die Steinkohle wird im Gegensatz zur Braunkohle in überwiegendem Maße im Tiefbau gewonnen. Tagbaue gehören zu den Seltenheiten.

So sind z. B. die Steinkohlentagbaue in Dombrowa (Polen), Decazeville (Frankreich) und dann einige in Pennsylvanien bekannt. An diesen Orten streichen mächtige Flöze zutage aus. Sonst aber liegen sie tief und können deshalb nur im Tiefbau ausgebeutet werden. Wenn durch Bohrungen das Vorhandensein von Steinkohle festgestellt und die Mächtigkeit des Flözes oder der Flöze ermittelt ist, so wird, falls die Tiefe des Vorkommens eine rationelle Gewinnung gestattet, ein Schacht abgeteuft. Der Querschnitt eines Schachtes ist je nach dem Gestein rechteckig, rund oder polygonal. Das Abteufen geschieht je nach der Beschaffenheit des Gesteins in verschiedener Weise. Während das Durchteufen von festem und trockenem Gebirge mit Hilfe von Hau- und Schießarbeit verhältnismäßig einfach von statten geht, erfordert Gebirge mit starker Wasserführung oder gar das Auftreten von Schwimmsand (wasserreichem feinen Sand) besondere Vorkehrungen. Im ersten Fall wird das Schachtbohren nach KIND und CHAUDRON angewendet: der ganze Schachtquerschnitt wird mit mächtigen Bohrern ausgebohrt, bis man in wasserundurchlässige Gesteinsschichten eingedrungen ist.

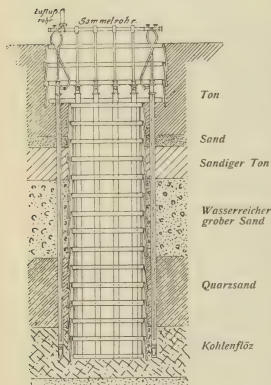


Abb. 219. Gefrierverfahren nach POETSCH.

In den so geschaffenen Schachtraum wird ein eiserner wasserdichter Schachtausbau, der aus verschraubten Ringen besteht, eingehängt. Der ringförmige Raum zwischen dem Gebirge und dieser „Cuvelage“ wird mit Beton ausgefüllt. Sodann wird normal weiter abgeteuft. Bei Vorkommen von Schwimmsand wird das Gefrierverfahren von POETSCH (Abb. 219) verwendet, das darin besteht, daß das Gebirge in der Umgebung des Schachtpunktes bis auf die wasserundurchlässigen Schichten abwärts durch Kältewirkung zum Gefrieren gebracht und in dem Frostkörper ganz trocken und wasserdicht abgeteuft und ausgebaut wird. Zu diesem Zweck werden Gefrierrohre (Abb. 220) nach dem Verfahren der Tiefbohrtechnik durch die wasserführenden

Schichten eingesackt, am Boden verschlossen und in die Laugenrohre eingeführt, in denen Chlormagnesiumlösung von etwa -25° zirkuliert. Wenn der Ausbau mit Beton hinterfüllt und durchaus gesichert ist, werden die Gefrierrohre nach entsprechender Erwärmung wieder herausgezogen. Damit der Schacht für die verschiedenen Zwecke (Förderung der Kohlen, Fahrung der Belegschaft, Wasserhaltung, Bewetterung) benutzt werden kann, wird der Schachtquerschnitt in verschiedene Abteilungen (Trümer) geteilt (Abb. 221). Die Schachtmündung an der Oberfläche, die einige m über den gewachsenen Boden gelegt wird, damit man Platz zum Aufstürzen der „Berge“, des wertlosen Gesteins, erhält, heißt die Hängebank. Dort, wo unter Tag Strecken in den

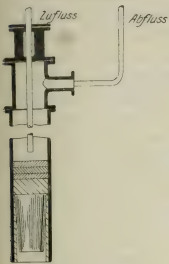


Abb. 220. Gefrierrohr nach POETSCH.

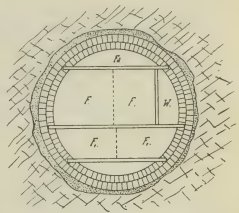
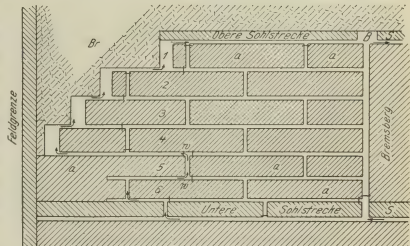


Abb. 221. Querschnitt eines runden Schachtes.

Schacht münden, ist für die verschiedenen Arbeiten ein erweiterter Raum geschaffen, das Füllort. Der tiefste Teil des Schachtes, wo sich das Grubenwasser sammelt, um von Pumpen gehoben zu werden, wird Schachtsumpf genannt. Unmittelbar von dem Schacht aus werden Strecken auf der Lagerstätte getrieben, welche einerseits den Zweck

haben, die Lagerung klarzulegen, andererseits die Lagerstätte in Abbaufelder einzuteilen. Die Abbauart richtet sich nach der Lagerung und der Mächtigkeit der Flöze. Die Lagerung der Steinkohlenflöze ist im allgemeinen ein wenig geneigt, etwa $10 - 15^{\circ}$, die Mächtigkeit schwankt in weiten Grenzen. Bei einer Mächtigkeit von $1,5 - 2,5 m$ wird der Pfeilerbruchbau angewendet. Er setzt große Reinheit der abzubauenen Kohlen voraus.

Das Prinzip hierbei ist, daß die Kohle herausgenommen wird und daß man hierauf das Hangende zu Bruch gehen läßt. Wenn diese Abbaumethode gleich vom Schacht aus angefangen würde, so würden Bruchfelder um das Schachtfüllort herum entstehen, die einerseits für den Betrieb hinderlich sind, andererseits auch eine Gefahrenquelle durch Entwicklung von schädlichen Gasen bedeuten. Auch äußert sich in solchen Bruchfeldern der Gebirgsdruck in besonders starkem Maße. Deshalb werden Grundstrecken von dem Schacht aus bis an die Feldgrenzen getrieben und die zwischen 2 Grundstrecken liegenden Flözstreifen durch schwebende Betriebe in Abbaufelder zerlegt und diese dann in entgegengesetzter Richtung, d. h. nach dem Schacht zu, abgebaut (Pfeilerrückbau). Ein Beispiel zeigt die Abb. 222. Von dem Flözstreifen, welcher zwischen der oberen und unteren Sohlstrecke gelegen



Pfeilerbruchbau auf Steinkohlenflözen

Abb. 222. Pfeilerbruchbau auf Steinkohlenflözen.

ist, wird durch Anlage eines Bremsberges eine Länge abgetrennt. In diesem Feld werden durch Abbaustrecken *a*, deren oberste zuerst in Angriff genommen wird, vom Bremsberg aus schmalere Kohlenstreifen, die sog. Pfeiler *1–6* abgetrennt und diese dann von der Feldgrenze her abgebaut, d. h. die Kohle herausgehauen, der Arbeitsraum soweit als nötig durch Einbau von Holz unterstützt, dann dieses herausgenommen (geraubt) und dadurch das Hangende zum Niederbrechen veranlaßt. An der Feldgrenze und an den Hauptstrecken entlang läßt man zu deren Sicherung Streifen Kohle stehen, die sog. Sicherheitspfeiler *S*. Auf steil aufgerichteten Steinkohlenflözen, z. B. in Westfalen, im Wurmrevier, in Belgien und Nordfrankreich, wird Firstenbau getrieben. Das Wesen dieser Abbaumethode besteht darin, daß 2 aufgefahrene Hauptsohlen durch einen Zwischenschacht von etwa 40 m verbunden werden. Von diesem Zwischenschacht aus, u. zw. vom tiefsten Punkt, wird der Abbau begonnen, so zwar, daß man nach einer oder nach beiden Seiten hin den

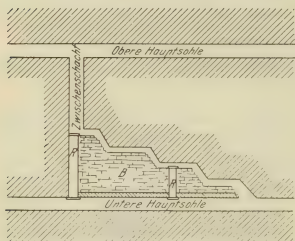


Abb. 223. Firstenbau.

ersten Stoß belegt. Sobald dieser genügend vorgetrieben ist, belegt man den zweiten Stoß (Abb. 223), dann den dritten u. s. w. Die Abbauart hat ihren Namen daher, weil der ganze Abbau von der Grundstrecke aus firstweise fortrückt. Die Berge verbleiben im Abbau. Soweit sie zum Versatz nicht hinreichen, werden andere von der oberen Sohle aus zugeführt. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß dieser trockene Versatz wegen der Auflockerung durch die Schüttung unter starkem Gebirgsdruck nach und nach zusammengedrückt wird, bei Schieferton z. B. bis zu 50 % des ursprünglichen geschütteten Volumens. Infolgedessen treten hier, in er-

höhtem Maße aber beim Pfeilerbruchbau, Folgen für die Tagesoberfläche auf, die umso ausgeprägter sind, je größer die abgebauten Hohlräume („alter Mann“) sind. Es treten Senkungen ein, die verhängnisvolle Wirkungen auf obertägige Gebäude haben, ja der Bruch geht auch zutage, es bilden sich Pingen. Um diese Folgen zu vermeiden, ist man nach dem Vorgang beim Anthrazitbergbau in Pennsylvanien auch in Deutschland u. s. w. zum Spülversatz übergegangen. Das Verfahren besteht darin, daß das Versatzmaterial, mit Wasser gemischt, durch Rohrleitungen bis in die abgebauten Räume geführt wird. Während sich der Versatz ablagert, fließt das Wasser größtenteils ab, sammelt sich in Klärsümpfen, von wo es zu erneuter Verwendung durch besondere Pumpen wieder gehoben wird. Zum Verspülen eignet sich am besten Sand, da er sich am innigsten mit Wasser mengt und am schnellsten wieder absetzt. Die Anwendung des Spülversatzes gestattet einen viel weitergehenden Abbau der Kohle und macht sich auch hierdurch schon bezahlt. Außerdem ist die Brandgefahr im „alten Mann“ dadurch nahezu beseitigt.

Die Fortbewegung des durch die Häuerarbeit gewonnenen Haufwerks vom Gewinnungspunkt bis zum Haldensturz, zur Verladung oder zur Weiterverarbeitung heißt Förderung. Die Förderart vom Abbau zur Hauptförderstrecke hängt von der Lage des ersteren zur letzteren ab. Wenn die Abbaue, wie meistens im Steinkohlenbergbau, flach liegen, so können die Streckenhunde bis an die Abbauörter gelangen und dort beladen werden. Die Beförderung der Hunde bis auf die Hauptförderstrecke geschieht bei mehr als 3° Bahnneigung abwärts durch bremsende,

aufwärts durch haspelnde Förderung. Die Hunde werden hierbei an einem Seil befestigt, welches auf eine Trommel aufgewickelt ist. Bei Abwärtsförderung wird zur Mäßigung der Geschwindigkeit mit der Welle der Seiltrommel eine Bremsvorrichtung verbunden, bei Aufwärtsförderung greift an der Welle Maschinenkraft an. Diese geneigten Strecken heißen Brems- bzw. Haspelberge. Auf den Hauptstrecken wird mit deutschen Hunden (Zachsige Gestelle mit eisernen oder hölzernen parallelepipedischen Kasten) gefördert. Die Menschenkraft wird bei größeren Fördermengen durch Pferdekraft oder auch durch maschinellen Betrieb ersetzt. Auf geraden Strecken wird Ketten- oder Seilförderung verwendet. Ein Seil ohne Ende ist über 2 Scheiben gelegt, von denen die eine durch eine stationäre Maschine angetrieben wird. Die Hunde werden einzeln mittels Seilgabeln angehängt, die vollen bewegen sich auf dem einen Trum dem Schacht zu, die leeren auf dem andern zurück. Auch der Lokomotivenbetrieb ist seit längerer Zeit in den Gruben eingeführt. Verwendet werden elektrische Lokomotiven mit Stromzuführung, Preßluftlokomotiven oder Lokomotiven mit Explosionsmotoren.

Die Förderung in den Hauptschächten geschieht durch Seile, an denen die Schachtfördergestelle hängen. Die beiden Seilkörbe (für das hoch- und das niedergehende Seil), auf denen die Seile so aufgewickelt sind, daß sich das eine aufwickelt, während sich das andere abwickelt, sitzen auf einer Welle, die meistens durch eine Dampfmaschine angetrieben wird. Doch sind neuerdings auch elektrische Fördermaschinen stark in Gebrauch. Die Förderanlagen zeigen überall die charakteristische Form: über dem Schacht ein hoher Seilscheibenbock, nach der Fördermaschine hin eine mächtige Strebe, beide neuerdings in kräftiger Eisenkonstruktion. Als Förderseile werden Stahlseile, die nach der Form des Querschnitts entweder Rund- oder Flachseile sind, verwendet. Ihre Bruchbelastung muß das 10fache der normalen Betriebsbelastung betragen. Die Fördergestelle werden mit einer oder mehreren Etagen gebaut und dienen außer zur Kohlen- und Materialförderung auch zur Mannschaftsfahrung. Sie sind mit einer Fangvorrichtung versehen, so daß bei Seilbruch oder sonstiger Trennung des Seiles vom Fördergestell sich letzteres allmählich an den Leitungen fängt. Dadurch sind Unfälle der Fahrenden ausgeschlossen. Die Förderung ober Tag schließt sich, falls im Hauptschacht mit Gestellen gefördert wird, in den Einrichtungen der Grubenförderung an, da dieselben Hunde in der Grube und über Tag in Benutzung sind. Die Entleerung der Hunde geschieht jetzt zumeist mittels Wipper. Am häufigsten ist der Kreiselwipper in Gebrauch, der aus 2 senkrechtgestellten kreisrunden Kränzen, die auf Rollen ruhen, besteht. Sie sind durch wagrechte Stangen und Winkeleisen miteinander verbunden, so daß der Hund hineingefahren werden kann und darin festgehalten wird, wenn Wipper und Hund gemeinschaftlich zur Entleerung eine volle Umdrehung um die ideelle wagrechte Achse des Wippers machen.

Die Kohle wird nun entweder, wie sie ist, verladen und versandt (Förderkohle), oder sie wird sortiert. Die Siebapparate sind zumeist so hoch angeordnet, daß von den einzelnen Sieben die Sorten unmittelbar in die Eisenbahnwagen gelangen. Zuweilen geht der Siebung eine manuelle Klaubarbeit voraus, die auf Klaubbändern geschieht und die Entfernung größerer Schieferstücke zum Zweck hat. Die Einteilung in Sorten hat in den verschiedenen Gegenden verschiedene Bezeichnungen. Allgemein sind wohl die Bezeichnungen Stückkohle, Würfel-, Nuß-, Feinkohle. Doch sind auch Grob-, Knabbel- oder Knörpeltkohle u. a. in Gebrauch. Von Siebapparaten sind wohl Plansiebe, wie auch rotierende konische Siebe in Verwendung. Erstere sind hauptsächlich der wichtigste Bestandteil des KARLIKSchen Pendel-

rätters. Bei diesem wird die Stückkohle durch einen Stangenrost zurückgehalten, die Kleinkohle gelangt auf die in schnelle kreisende Bewegung versetzten Plansiebe. Wo die Verladung nicht unmittelbar in Eisenbahnwagen geschehen kann, gelangt die gesiebte Kohle in große Füllrumpfe, aus denen sie nach Bedarf in die Eisenbahnwagen abgelassen wird. Dort, wo die Kohle durch Berge verunreinigt ist, in allen Fällen aber, wo die Kohle zur Verkokung gebraucht wird, ist eine Abscheidung der Mineralbestandteile in den klarsten Sorten notwendig. Dies geschieht in den Feinkohlenwäschen hauptsächlich durch Setzarbeit. Letztere wird jetzt

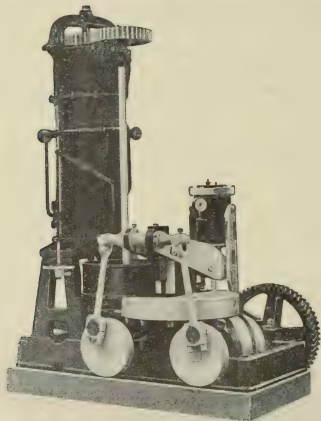


Abb. 224. Steinkohlen-Brikettresse (COUFFINHAL-Press) der MASCHINENFABRIK BAUM A.-G., Herne in Westfalen.

wohl allgemein durch mechanische Setzmaschinen ausgeführt, deren Wirkungsweise Bd. II, 27 angegeben ist. Die bei dieser Setzarbeit anfallenden Schlämme werden noch weiter aufgearbeitet, wobei sich allerdings Schwierigkeiten ergeben, weil die Adhäsion des Wassers den Einfluß der Schwerkraft nahezu aufhebt. Zu diesem Teil der Aufbereitung werden die sog. Schlammwiegen benutzt, welche eine Kombination von Stoßsieb, Stoßherd und Stromapparat darstellen.

Auf den Gruben, deren Feinkohle für die Zwecke der Kokerei unbrauchbar ist, wird die Steinkohle brikettiert. Während die meisten Braunkohlen (Bd. II, 770) ohne Zusatz von Bindemitteln durch den Druck der Pressen allein sich zu haltbaren, wetterfesten Briketts formen lassen, ist dies bei Steinkohlen nicht der Fall;

sie bedürfen eines Bindemittels, und als solches wird vorwiegend Steinkohlenhartpech verwendet, u. zw. in der Menge von 8–10% der Kohle. Letztere wird mit dem Pech in einer Schlagstiftmühle bis auf etwa 3 mm Korngröße zerkleinert und innig gemischt. Sodann wird die Mischung entweder in einem mit Rührwerk versehenen, kreisrunden Flammofen oder in einem stehenden, mit überhitztem Dampf beheizten Mischzylinder auf etwa 200° erhitzt und gelangt so in die Presse (Abb. 224). Die wesentlichen Bestandteile der gebräuchlichsten Pressen sind ein wagrechter Formtisch mit darunterliegendem Antrieb und 2 von oben und unten wirkende Preßstempel. Der Formtisch, in dem die Formen im Kreis angeordnet sind, wird gedreht, wobei gleichzeitig alle Verrichtungen ausgeführt werden, das Füllen aus dem Mischzylinder, das Pressen und das Ausstoßen der Briketts, das durch einen besonderen Stempel geschieht. Zur Mischung des Brikettierguts mit dem Bindemittel sind neuerdings andere Verfahren als das eben beschriebene bekannt geworden. So z. B. das von FOHR und KLEINSCHMIDT (*D. R. P.* 263 158, 289 069), nach welchem das durch Streudüsen zerstäubte und durch Abkühlung zu Staub erstarrte Pech der Kohle unmittelbar zugeblasen wird, wodurch eine sehr gleich-

mäßige Verteilung des Peches erzielt wird. Durch dieses Verfahren wird die Pechmühle überflüssig und außerdem die Verwendung von Weichpech ermöglicht. Als Bindemittel wird auch eingedickte Sulfitecelluloseablage verwendet.

Die die Grubenbaue erfüllende Luft, „Wetter“ genannt, unterscheidet sich von der atmosphärischen Luft dadurch, daß ihr Sauerstoffgehalt geringer, ihr Kohlendioxydgehalt größer ist und daß sie Bestandteile enthält, die in der atmosphärischen Luft fehlen. Die Wetter „gut“ zu erhalten, d. h. ihre Zusammensetzung der der Luft möglichst nahekomen zu lassen, ist Aufgabe der Wetterwirtschaft. Die schlechten Wetter entstehen durch Verringerung des Sauerstoffgehalts (matte Wetter) oder durch Zutritt von schädlichen Gasen (böse Wetter). Der Sauerstoffgehalt wird verbraucht zum Teile durch die Atmung der Belegschaft und der Pferde und durch das Geleuchte, zum größeren Teil durch Oxydationsprozesse der Kohle, des Grubenholzes, Schwefelkieses u. dgl. Nach Ermittlungen von SCHONDORFF verbraucht 1 Mann mit seinem Geleuchte 50,5 l Sauerstoff und produziert 38,5 l Kohlendioxyd, 1 Pferd 100 l Sauerstoff bzw. 90 l Kohlendioxyd. Nach diesen Zahlen und nach der Fördermenge wird die einer Grube zuzuführende Wettermenge im allgemeinen berechnet; doch muß auch das „chemische Temperament“ einer Grube hierbei in Rücksicht gezogen werden, d. h. der Einfluß, welchen eine Grube durch chemische Vorgänge auf die Absorption von Sauerstoff hat, und die Menge an Grubengas, die aus der Kohle ausströmt. Es werden in Westfalen bei schlagenden Wettern 2 cbm pro Mann und Minute gerechnet; doch kommen Gruben mit derartigen Methanmengen vor, daß kaum 7 cbm pro Mann und Minute den Anforderungen der Sicherheit genügen. Matte Wetter lassen sich durch das schwächere Brennen der Lichtflamme und ihr schließliches Erlöschen erkennen. Wetter mit 15 % Sauerstoff sind für den Atmungsprozeß nicht mehr brauchbar. Böse Wetter werden erzeugt durch den Atmungsprozeß von Menschen und Tieren, durch Verbrennung, Fäulnisprozesse, Oxydation, durch Gasentwicklung aus der Kohle und den Verbrauch von Sprengstoffen. Die wichtigsten dieser Gasarten sind Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Grubengas oder Methan und Schwefelwasserstoff. Das Kohlendioxyd (Schwaden, schwere Wetter) entwickelt sich außer durch den Atmungsprozeß und die anderen genannten Ursachen hauptsächlich durch Grubenbrände, ferner durch chemische Einwirkung der bei der Oxydation des Schwefelkieses entstehenden Schwefelsäure, die durch die Grubenwässer aufgenommen wird, auf kohlen-saure Verbindungen. Infolge seines hohen spez. Gew. (1,524) strömt es nach tiefer gelegenen Punkten ab und sammelt sich da. 5–6 % Kohlendioxyd in den Grubenwettern wirken tödlich. Das Kohlenoxyd entsteht hauptsächlich bei Grubenbränden (durch unvollkommene Verbrennung und durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf glühende Kohle, wie beim Generatorprozeß). Infolge seines spez. Gew. (0,9702), das dem der Luft nahekomm, mischt es sich leicht mit der Grubenluft und ist, da die Lichter in ihm brennen, nicht leicht zu erkennen. Der Gehalt der Wetter von 1 % CO soll sofort tödlich wirken. Bei längerem Verweilen in der Grube bringen schon viel geringere Konzentrationen gefährliche Wirkungen hervor. Zur Erkennung des CO dient Palladiumchlorür, das am besten als Reagenspapier angewendet wird. Doch muß Kohlenoxyd schon in größerer Konzentration vorhanden sein, um durch dieses Reagens erkannt zu werden. Leicht wird CO durch die Blutprobe erkannt. Wenn einige Tropfen Blut, mit Wasser verdünnt, in einem Glase mit CO-haltiger Luft geschüttelt werden, so zeigt die entstehende rosa Farbe, insbesondere im Vergleich mit verdünntem normalen Blut, die Anwesenheit von CO. Die Verwendung von Mäusen und kleinen Vögeln als Kohlenoxydanzeiger wird neuerdings empfohlen,

besonders auf Grund der im nordamerikanischen Bureau of Mines angestellten Versuche. Da beispielsweise eine Maus, bezogen auf die Körpergewichtseinheit, 15mal soviel Sauerstoff verbraucht als ein Mensch, so macht sich auch die Einwirkung von CO um soviel früher bei ihr geltend. Die Versuche haben gezeigt, daß sich Vögel noch besser dazu eignen. Schwefelwasserstoff kommt in versoffenen Bauen vor. Er wirkt nicht nur giftig, sondern ist auch explosionsgefährlich. Das Methan ist das eigentliche Grubengas (s. Bd. VIII, 81); es wird dauernd bei dem Inkohlungsprozeß erzeugt und auch aus der Kohle, sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, dauernd extrahiert. Doch kann das Grubengas, besonders beim Anfahren von Sprungklüften, dauernd örtlich in Form von Bläsern austreten. Diese Klüfte bilden dann offenbar die Abzugskanäle für angesammelte Gase. Schließlich kommen zuweilen plötzliche Grubengasausbrüche vor, wenn ausgehauene größere Räume, in denen sich Grubengas angesammelt hat, zusammenbrechen und die angesammelten Gasmengen in die Grubenbaue getrieben werden. Vermischt sich Methan mit atmosphärischer Luft, dann spricht man von schlagenden Wetter. Dieses Gemisch ist explosiv bei einem Gehalt von $6\frac{2}{3}$ — $33\frac{1}{3}$ % Methan und entzündet sich nach MILLARD und LE CHATELIER bei 650° . Ursachen dieser Entzündungen sind: das offene Geleuchte, die Schießarbeit und andere Zufälligkeiten, wie Kurzschlüsse in den elektrischen Leitungen, Bruch von elektrischen Lampen u. s. w. Die Beobachtung, daß die großen Schlagwetterexplosionen fast regelmäßig mit gewissen barometrischen Verhältnissen zusammenfielen, hat die Frage aufgerollt, ob die Schwankungen des Luftdrucks einen Einfluß auf die Methanentwicklung aus der Kohle ausüben. W. KÖHLER ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. der Gasgehalt der Grubenluft nimmt im allgemeinen bei steigendem Luftdruck ab, bei fallendem Luftdruck zu; 2. der Gasgehalt steigt umso rascher, je steiler die Luftdruckkurve fällt; 3. folgt auf ein steiles Ansteigen der Luftdruckkurve ein weniger steiles oder hält sich der Luftdruck, nachdem er sein Maximum erreicht hat, längere Zeit gleichzeitig auf einer Höhe, so tritt ein langsames Steigen des Gasgehalts ein. Nimmt nach einem starken Barometerfall die Intensität des Fallens ab oder hält sich die Luftdruckkurve, nachdem sie ihr Minimum erreicht hat, längere Zeit auf einem niedrigen Stande, so tritt eine langsame Abnahme des Gasgehalts ein. Es entspricht deshalb nicht immer dem Maximum bzw. dem Minimum der Barometerkurve das Minimum bzw. das Maximum der Gaskurve. Auch auf die Bläser wirkt der Luftdruck ein, wie BROOCKMANN nachgewiesen hat. TÜBBEN will die Schlagwetter zur Energieerzeugung ausnutzen, indem er mit Hilfe einer künstlich herbeigeführten Depression die Grubengase aus dem gesamten Gase ausströmenden Oberflächengebiet der Kohlenflöze regelbar absaugt; dieses Verfahren ist mit D. R. P. 230489 und 250704 geschützt. Es ist nicht bekanntgeworden, ob es irgendwo praktisch ausgeführt wird. Es ist auch noch fraglich, ob die Konzentration der abgesaugten Gase genügend Verbrennliches enthält, um mit Vorteil in Gaskraftmaschinen verwertet zu werden. Ein ähnliches Verfahren, das schon vor mehr als 30 Jahren im Wurmrevier versucht wurde, hat keinen befriedigenden Erfolg gehabt. Jedenfalls wäre das Verfahren ein gutes Mittel, um Kohle zu sparen.

Schlagwetter werden in der Grube am besten durch den blauen Saum (Aureole) an der Lichtflamme erkannt. Bei einer gewöhnlichen DAVYschen Sicherheitslampe beginnt die Anzeige bei einem Methangehalt von 2%; hierbei beträgt die Länge der Aureole 7 mm. Bei 4% beträgt sie schon 60 mm. Wird nach dem Vorschlag von PIELER Spiritus als Brennstoff verwendet, dann kann man schon $\frac{1}{4}$ % Methan in der Grubenluft erkennen. Bei 1% Methan beträgt die Verlängerung der Flamme

schon 40–55 mm. Außer diesen Lampen ist eine ganze Reihe von Indikatoren für Schlagwetter bekannt geworden, die sich aber bisher nicht haben durchsetzen können. Von großem Interesse ist die Schlagwetterpfeife von HABER und LEISER, die darauf beruht, daß beim Anblasen einer gedeckten Lippenpfeife mit verschiedenen Gasarten der Ton verschieden ausfällt. Die eine Gasart ist hierbei die atmosphärische Luft, die andere die Grubenluft. Das naturgemäße und wirksamste Mittel zur Unschädlichmachung der bösen Wetter ist die Verdünnung mit atmosphärischer Luft; also eine gute natürliche oder künstliche Wetterführung. Der natürliche Wetterzug wird meistens durch künstliche Wettererzeugung ersetzt. Dabei wird die Verdünnung des ausziehenden Wetterstroms durch Erwärmung oder durch Ansaugen desselben, die Verdichtung durch Abkühlung der einziehenden Wetter oder durch Einblasen derselben erreicht. Das Erwärmen bzw. Ansaugen der Ausziehewetter erfolgt entweder durch Wetteröfen, die über oder unter Tag angelegt sein können (bei Schlagwettergruben sollten Wetteröfen keine Anwendung finden; die Erwärmung erfolgt da besser durch Dampf) oder durch Wettermaschinen, die entweder als Volummaschinen (Kolbengebläse) oder als Depressionsmaschinen (Schleuderräder, Ventilatoren) in Anwendung kommen. Im allgemeinen sind Wetteröfen viel seltener geworden, da, abgesehen von ihrer Gefährlichkeit bei Schlagwettergruben, auch ihre Nutzleistung bedeutend hinter der von Wettermaschinen zurückbleibt. Den Wetterströmen, welche durch die Grube ziehen, wird der Weg vorgeschrieben, da sie sonst auf dem kürzesten Wege dem ausziehenden Schacht zuströmen würden. Es ist aber nötig, daß alle Teile des Grubengebäudes bewettert werden. Deshalb werden alle Strecken, durch welche die Wetter nicht hindurchziehen sollen, durch Wettertüren oder durch Mauern abgeschlossen. Weiter entfernte Grubenbaue können mit frischen Wettern durch „Wetterscheider“ versorgt werden, d. i. durch eine Scheidewand, welche die betreffende Strecke in 2 Trümer teilt, so daß die Luft durch ein Trum ein- und durch das andere abströmt. Die Hauptwetterstrecke ist durch den Wetterscheider unterbrochen. Zur Ermöglichung des Verkehrs ist er mit einer Tür versehen. Auch durch Rohrstränge läßt sich die Bewetterung solcher abgelegener Strecken bewirken.

Ein weiteres Mittel zur Vermeidung von Schlagwetterexplosionen ist die Anwendung des richtigen Grubengeleuchts. In schlagwetterfreien Gruben ist die Frage des Geleuchts rasch zu lösen: es kann überall offenes Geleuchte verwendet werden; Grubenlampen, die mit Rüböl oder Talg gespeist sind, Acetylenlampen u. dgl. für tragbare, Petroleum-, Gas-, Ligroinlampen für feststehende Beleuchtung. In Schlagwettergruben hingegen darf nur Sicherheitsgeleuchte verwendet werden, d. i. entweder Wetterlampen oder elektrische Akkumulatorenlampen. Die ersteren sind alle auf die DAVYSche Wetterlampe (Bd. II, 252) zurückzuführen, die im Jahre 1815 erfunden wurde. DAVY ermittelte die Tatsache, daß brennende Gase, welche sich innerhalb eines Drahtgewebes befinden, die Entzündung eine Zeitlang nicht durch das Metall fortpflanzen, weil letzteres die Wärme schnell ableitet. Wenn man sich mit einer von feinem Drahtgewebe umschlossenen Flamme in schlagenden Wettern befindet, so wird innerhalb des Gewebes eine Entzündung der Schlagwetter eintreten, ohne daß sich diese den außerhalb der Lampe befindlichen mitteilt, solange das Gewebe nicht weißglühend wird. Die vollkommenste Ausführung des DAVYSchen Prinzips ist die WOLFSche Benzinlampe (FRIEMANN & WOLF, Zwickau). Die Wetterlampen bedürfen einer besonderen Wartung, die auf den Gruben selbst durch besonders angestellte Lampenwärter in „Lampenstuben“ besorgt wird. Die Lampen hängen an Gestellen mit nummerierten Plätzen und werden den Bergarbeitern

vor der Einfahrt übergeben. Nach der Ausfahrt sind sie abzugeben und dienen so gleichzeitig als Markenkontrolle, da der Inhaber der Lampe und diese selbst gleiche Nummern führen. Bei Grubenunglücksfällen ist auf diese Weise festzustellen, wer sich in der Grube befindet.

Eine weitere Verschärfung der Schlagwettergefahr bildet der Kohlenstaub. Durch den Explosionsstoß, der bei der Schlagwetterentzündung entsteht, wird der überall unter Tag vorhandene Kohlenstaub aufgewirbelt und durch die hohe Temperatur der Flamme entzündet, so daß eigentlich jede Schlagwetterexplosion in der Regel auch von einer Kohlenstaubexplosion begleitet ist. Doch ist zu einer Kohlenstaubexplosion keineswegs immer eine Entzündung durch explodierende Schlagwetter notwendig. Es ist festgestellt, daß jeder trockene Kohlenstaub dadurch entzündet werden kann, daß man ihn einer genügend starken Hitze aussetzt. Dies ist hauptsächlich bei den nicht werfenden Schüssen (Lochpfeifern) der Fall, besonders wenn Schwarzpulver verwendet wird. Die durch Kohlenstaub drohende Gefahr ist so dringend, daß in neuerer Zeit in allen bedeutenden Revieren Versuchsstollen und Laboratorien zu ihrem Studium und ihrer Beseitigung errichtet worden sind. Die Entzündlichkeit des Kohlenstaubs hängt ab von seiner Feinheit, von seinem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, wahrscheinlich auch vom Gehalt an Sauerstoff und von der Trockenheit der Grubenluft. Demzufolge erhöht ein lebhafter Wetterzug die Gefahr, weil er den Kohlenstaub abtrocknet, während er andererseits zur Verdünnung der Schlagwetter notwendig ist. Um den Kohlenstaub unschädlich zu machen, müssen die Strecken ausgiebig künstlich bewässert werden. Dies wird mit Hilfe von Brausen und Druckzerstäubern bewerkstelligt. Neuere Vorrichtungen (KRUSKOPF, SCHÜRMANN) wollen den Explosionsstoß selbst zur Auslösung von in die Berieselungsleitung eingebauten Ventilen u. dgl. bzw. zum Kippen von bereitstehenden Wassergefäßen ausnutzen. Auch die Beimischung von nicht brennbarem Mineralstaub zum Kohlenstaub soll seine Explosionsfähigkeit herabmindern.

Vorkommen. Die großen Steinkohlenfelder Deutschlands gehören wie die Englands und Frankreichs zu dem nordwesteuropäischen Kohlengürtel.

Die wichtigsten englischen Kohlenfelder sind im Norden Durham, Northumberland und Schottland (am Clyde und am Firth of Forth), in der Mitte Yorkshire, Derbyshire, Lancashire und Staffordshire, im Westen Südwaies und Bristol-Somersetshire. Dazu das von Süden nach Norden streichende Becken von Kent und unbedeutende Vorkommen in Irland. Das wichtigste Kohlenbecken ist das von Durham und Northumberland. Die Kohle für die Ausfuhr wird hier in den Häfen Newcastle, Sunderland und Hartlepoole verschifft. Die Umschlaghäfen für die Walliser Kohle sind Cardiff, Newport und Swansea.

Das nordfranzösische Kohlenbecken. Das Steinkohlenvorkommen in Ost-Kent setzt sich auf der kontinentalen Seite des Ärmelkanals bei Calais fort. Auch das kleine Vorkommen bei Hardinghen kann als Fortsetzung angesprochen werden. Nach einer kurzen Unterbrechung beginnt bei Fléchinelle der zusammenhängende Zug des Steinkohlengebirges, der nach Südosten über die belgische Grenze tritt. Südlich wird das nordfranzösische Kohlenbecken von den Ardennen, im Norden vom Massiv von Brabant begrenzt.

Vor dem Übertritt über die belgische Grenze ändert der Carbonzug seine Richtung und verläuft in der Richtung West-Ost am Nordrand der Ardennen bis an die deutsche Grenze. Durch eine Aufwölbung des liegenden Kohlenkalks bei Andenne werden 2 Becken, das Westbecken oder Becken von Namur-Hainaut

und das Ostbecken oder Becken von Lüttich, gebildet. Zum ersteren gehören die Bezirke von Charleroi und Mons.

Anschließend an das Lütticher Becken folgen die beiden Aachener Becken, die „Indemulde“ und die „Wurmmulde“. Die natürliche Fortsetzung der letzteren in Holland ist das Limburger Kohlengebiet. Nach Nordwesten hängt mit diesem das neuerschlossene „Campinebecken“ in Belgien zusammen. Das holländische Peel-Gebiet hängt mit dem bei Erkelenz und Brüggen erbohrten Kohlenlager zusammen und bildet damit den Übergang zum niederrheinisch-westfälischen Steinkohlengebiet. Das linksrheinische Gebiet ist durch von Nordwest nach Südost streichende Verwerfungen in eine Reihe von Horsten und Gräben zerteilt. Den Übergang vom linksrheinischen Steinkohlengebirge zum rechtsrheinischen vermittelt das im Feld der Zeche Rheinpreußen aufgeschlossene Kohlenvorkommen. Das rechtsrheinische Kohlenrevier, zurzeit das für Deutschland lebenswichtigste, wird nach Süden durch das rheinische Schiefergebirge begrenzt und bildet den Südflügel eines großen flachen Beckens, dessen nördliche Fortsetzung und Begrenzung nicht bekannt ist. Zahlreiche annähernd parallel zur nördlichen Abdachung des rheinischen Schiefergebirges laufende Falten charakterisieren das Revier. Die hierdurch gebildeten Mulden und Sättel werden nach Norden flözreicher; das Steinkohlengebirge senkt sich nach Norden etwa im Winkel von $5-7^\circ$. Im Profil unterscheidet man vom Hangenden zum Liegenden: Magerkohlen (Eßkohlen, Fettkohlen, Gas- und Gasflammkohlen). Die Gebirgsmächtigkeit dieser Gruppen beträgt in derselben Reihenfolge 1100, 610, 300 und 1000 *m*, zusammen mindestens 3010 *m*, die Flözzahl 7, 17, 8 und 14, so daß die Gesamtzahl der „absolut“ bauwürdigen Flöze im Durchschnitt 46 mit 57 *m* Kohle beträgt. Die bei Ibbenbüren und am Piesberg herausragenden Steinkohleninseln sind jünger als die eben genannten Ablagerungen und sonst an keiner Stelle des niederrheinisch-westfälischen Bezirks aufgeschlossen.

Als östlicher Ausläufer des nordwesteuropäischen Steinkohlengürtels muß das oberschlesisch-polnisch-mährische Kohlenbecken angesehen werden. Dieses Kohlenvorkommen ist sowohl an Ausdehnung (5700 *qkm*) als an Kohlenreichtum das größte in Europa. Durch die aus mehreren Becken bestehende Gesamtmulde verläuft in nordöstlicher Richtung von Orlau bis Gleiwitz eine 1,5 *km* breite Störung, als „Orlauer Rutschung“ bezeichnet und nach geologischen Untersuchungen als eine überkippte Schichtenfalte zu erklären. Die Kohle ist eine nicht backende Flammkohle. Die tiefsten Flöze der Sattelflözgruppe werden auch als Gas- und Kokskohle verwendet. In Polen setzt sich das oberschlesische Becken als Dombrowabecken fort und zeigt dort die gleichen Verhältnisse.

Nicht zum nordwesteuropäischen Steinkohlengürtel gehören das niederschlesisch-böhmische Kohlenbecken und der Saarkohlenbezirk.

Das erste wird im Westen vom Riesengebirge, im Osten vom Eulengebirge begrenzt und hat die Form einer zuerst nach Nordwesten streichenden, dann nach Südosten zurückkehrenden elliptischen Mulde, die nach Südosten zu offen ist. Der nordöstliche Teil liegt auf preußischem, der südwestliche auf böhmischem Gebiet. Die Flözföhrung in den einzelnen Teilen ist sehr verschieden; die Mächtigkeit der Flöze ist selten größer als 1,50 *m*. In der Mitte der Mulde liegt die Steinkohle erst bei 1500–1800 *m* Tiefe, ist also nach den heutigen Verhältnissen nicht bauwürdig.

Der im Abbau befindliche Teil des Saarkohlenbezirks wird durch ein Dreieck begrenzt, als dessen Eckpunkte Saarlouis–Forbach–Neunkirchen gelten können. Neuere Aufschlüsse haben gezeigt, daß das Becken nach Nordosten (bayrische

Pfalz) und Südwesten (Lothringen) noch weitergeht. Die maximale Gesamtmächtigkeit der Steinkohle führenden Ablagerungen beträgt etwa 2500 *m*, die Mächtigkeit der gewinnbaren Kohle 60 *m*. Die oberen Kohlenschichten, die Flammkohlengruppe, führen bis 20 bauwürdige Flöze, die tieferen Schichten, die Fettkohlengruppe, ebenfalls bis zu 20 Flözen. Letztere sind geschätzte Gaskohlen.

Die sächsischen Steinkohlenvorkommen verteilen sich auf 3 Bezirke, den Plauenschen Grund, das Lugau-Ölsnitzer und das Zwickau-Oberhohndorfer Revier. Nur die beiden letzteren haben größere wirtschaftliche Bedeutung. Alle anderen deutschen Steinkohlenvorkommen sind nur von lokaler Bedeutung oder schon gänzlich abgebaut.

Frankreich besitzt neben dem dem nordwesteuropäischen Steinkohlengürtel angehörenden nordfranzösischen Kohlenbecken noch eine Anzahl von Kohlenvorkommen im Süden und in der Mitte des Landes, wie z. B. Blanz y und Creusot (Saône et Loire), St. Etienne, Rive-de-Gier, Raonnais (Loirebecken), Commentry, Gard, Hérault, Tain et Aveyron u. a. Charakteristisch für die französischen Kohlenvorkommen sind die großen Unregelmäßigkeiten der Flözausbildung.

In Rußland kennen wir 3 Kohlenreviere mit größerer Flözausdehnung, das Moskauer Becken mit meist unter 1 *m* mächtigen Flözen einer Kohle von beschränkter Verwendbarkeit und infolgedessen geringem Bergbaubetrieb, das uralische Becken, dessen Kohle für die Verhüttung der dortigen Eisenerze Bedeutung hat, und das Donezbecken mit über 30 bauwürdigen Flözen (Gas-, Fettkohle, Anthrazit).

In Böhmen sind außer dem südwestlichen Flügel der Waldenburger Mulde, dem Schatzlar-Schwadowitzer Revier, noch die Becken von Kladno-Rakonitz und von Pilsen, in Mähren das von Rossitz-Oslawa von großer wirtschaftlicher Bedeutung.

Ungarn besitzt 3 größere Steinkohlenvorkommen, das Fünfkirchner Becken, die Banater Felder und die Kronstadt-Siebenbürgischen Vorkommen.

Die Steinkohlenvorkommen der übrigen europäischen Länder sind sehr bescheiden; keinesfalls lassen sie eine auf sie gegründete Industrie zu. Nur in Schweden wird im Bezirk Hoganäs-Killesholm Bergbau betrieben, der von industrieller Bedeutung ist. Die auf Spitzbergen nachgewiesenen Kohlenlager sind Tertiärkohlen. Ihre Ausbeutung ist eine Frage der Verkehrsmittel.

Unter den Kohlenvorkommen in Asien nehmen die chinesischen den ersten Platz ein, ja durch die Kohlenlager der Provinz Schansi werden alle Lager der Erde übertroffen. Ihre horizontale Ausdehnung beträgt etwa 35000 *qkm*, ihre vertikale Gliederung weist mehrere Anthrazitflöze auf, unter denen sich ein Hauptflöz von 6—9 *m* Mächtigkeit befindet. Da zudem der räumliche Abstand dieses Gebiets vom Meer nicht größer ist als der Oberschlesiens von der Ostsee, so hat dieses Kohlenvorkommen eine große Zukunft. Die nächstwichtigsten Kohlengebiete sind in den Provinzen Sze-tschwan, Kweitschou, Jünnan, Hünan im Süden, Tschii und Schantung im Nordosten. Im asiatischen Rußland finden sich Kohlenlager im Ost-Ural, im Altai und hauptsächlich im Gouvernement Irkutsk, kleinere Vorkommen im Kaukasus, am Jenissei und im Transbaikalgebiet. Auch Japan hat größere, der Trias und dem Tertiär angehörende Kohlenvorkommen; letztere haben infolge tektonischer Störungen vielfach Steinkohlencharakter. Die Kohlenfelder von Britisch-Indien, die der „Gondwanaformation“ angehören, verteilen sich auf 7 Hauptbezirke. Die Kohle selbst ist ziemlich geringwertig. In Kleinasien ist das Steinkohlenlager von Heraklea sowohl bezüglich seiner Ausdehnung als auch der Qualität der Kohle von Bedeutung.

Nordamerika. Die Kohlenfelder in den Vereinigten Staaten werden in 7 Provinzen eingeteilt: I. die östliche Provinz mit den Anthrazitfeldern von Penn-

sylvanien und den Weichkohlenfeldern der appalachischen Region: West-Pennsylvanien, Ohio, Virginia, Kentucky, Tennessee, Georgia, Alabama und Nord-Carolina; II. in die innere Provinz mit den Weichkohlenfeldern von Michigan, Illinois, Indiana, West-Kentucky, Iowa, Kansas, Missouri, Oklahoma, Arkansas und Texas; III. die Golfprovinz mit Braunkohlenvorkommen; IV. die Nordprovinz mit Braunkohlen und „subbituminösen“ Kohlen von Nord- und Süd-Dakota, Ost-Montana und Nordost-Wyoming; V. die Felsengebirgs- (Rocky-Mountains-) Provinz mit den Weichkohlen von West-Wyoming und West-Montana, Colorado, Utah und Neu-Mexico; VI. die Provinz an der pazifischen Küste mit Washington, Oregon und Californien; VII. Alaska. Die Kohlenvorkommen Canadas sind erst zum kleinen Teil in Ausbeutung begriffen und auch noch nicht durchwegs erforscht. Gleichwohl scheinen sie von größter wirtschaftlicher Bedeutung zu sein. Auch die canadischen Kohlen sind nur teilweise Steinkohlen; zum Hauptteil sind es Braunkohlen. Südamerika und Zentralamerika sind sehr arm an Steinkohlen. Wo sie vorkommen, gehören sie dem Gondwanasystem an und sind, besonders in Brasilien, infolge großen Aschen- und Schwefelgehalts minderwertig.

Die afrikanischen Steinkohlenvorkommen sind sehr wenig erforscht und werden nur zum kleinsten Teil ausgebeutet (Südafrika, Oranje und Kapkolonie). Von Australien wissen wir, daß es einen großen Steinkohlenreichtum hat. Die Kohlen sind, wie die afrikanischen, postcarbonischen Alters, zumeist der Trias oder Dyas angehörig. Die wichtigsten Felder liegen in Queensland, Neusüdwaies und Victoria. Auch auf den Inseln Neuseeland und Tasmanien gibt es bauwürdige Steinkohlenvorkommen.

Die Steinkohlenvorräte der Erde. Da der Abbau und Verbrauch der fossilen Brennstoffe ein Zehren vom Kapital bedeutet, so liegen die Fragen nahe: Wie groß sind die in der Erde befindlichen Lager; und wie lange werden diese Vorräte reichen, wenn so gewirtschaftet wird wie bisher oder wenn der Abbau auch weiterhin so wächst, wie es in den letzten Jahren vor dem Weltkriege der Fall war? Mit der Schätzung der Kohlenvorräte haben sich verschiedene Forscher, Geologen und Bergleute beschäftigt, und wenn die erhaltenen Ergebnisse untereinander auch nicht genau übereinstimmen, so sind die Zahlen doch zumeist von der gleichen Größenordnung, so daß sie einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich haben. Die Zahlen auf S. 648, 649 entstammen dem Buch von F. FRECH, „Die Kohlenvorräte der Welt“. FRECH stützt sich seinerseits auf das internationale Werk, das anlässlich des Geologenkongresses in Toronto 1913 veröffentlicht wurde, „The coal resources of the world“. Die Vorräte sind bis zu 2000 m Teufe aufgenommen, obwohl sich bis auf weiteres einer Förderung aus solchen Teufen zu große Schwierigkeiten in den Weg stellen, als daß ein Abbau so tiefliegender Lager in absehbarer Zeit ins Auge zu fassen wäre. Wenn man die Verteilung der Gesamt-Steinkohlenvorräte auf die Teufenstufen berechnet, so gelangt man auf Grund der neuen Ermittlungen zu nebenstehenden Zahlen für das Deutsche Reich:

Gruppe A umfaßt die zurzeit abbauwürdigen Kohlen, Gruppe B entspricht der Summe Gruppe A + Vorratsmenge der bei Gruppe A nicht berücksichtigten geringmächtigen Flöze (bis 30 cm abwärts).

Teufenstufe m	Vorrat der Gruppe A		Vorrat der Gruppe B*	
	absolut Millionen t	vom Gesamt- vorrat dieser Gruppe %	absolut Millionen t	vom Gesamt- vorrat dieser Gruppe %
0–1200	141 537	48,78	194 537	47,45
1200–1500	52 786	18,19	77 447	18,89
0–1500	194 323	66,97	271 984	66,34
1500–2000	95 840	33,03	137 982	33,66
0–2000	290 163	100,00	409 966	100,00

In Millionen t:

Erdteile und Gebiete	Anthrazit	Steinkohle	Anthrazit	Steinkohle	Summe
	nachgewiesen		wahrscheinlich		
Europa.					
Deutsches Reich:					
Saardistrikt	—	16 548	—	—	
Westfalen	—	56 344	—	157 222	
Niederschlesien	—	718	—	2 226	
Oberschlesien	—	10 325	—	155 662	
Freistaat Sachsen	—	225	—	—	
Linksrheinische Gebiete	—	10 458	—	—	
Andere Distrikte	—	247	—	—	
	—	94 865	—	315 110	409 975
Großbritannien und Irland	11 344	130 155	13	48 021	189 533
Rußland:					
Moskauer Gebiet	—	—	—	—	
Donezgebiet	—	—	37 599	18 014	
Südwestrußland	—	—	—	—	
Westuralgebiet	57	—	—	—	
Kaukasus	—	—	—	253	
	57	—	37 599	18 267	55 923
Frankreich:					
Nordgebiet	520	3 270	1 690	6 680	
Ostfrankreich	—	3	—	643	
Armorikanisches Massiv	—	2	7	24	
Zentralmassiv	59	2	490	1 709	
Alpengebiet	2	—	103	—	
	581	3 277	2 690	9 056	15 604
Belgien	—	—	—	11 000	11 000
Spanien	1 050	4 776	585	1 590	8 001
Spitzbergen	—	—	—	8 750	8 750
Niederlande	50	159	270	3 923	4 402
Serbien	—	2	—	43	45
Bulgarien	—	—	—	30	30
Italien	1	—	143	—	144
Die ehemals österreichischen Länder	—	2 970	—	25 417	28 387
Polen	—	—	—	2 525	2 525
Gesamtschätzungsziffern für Europa	13 083	236 204	41 300	443 732	734 319
Amerika.					
Vereinigte Staaten von Amerika:					
Östliches Gebiet und Binnenland (I. u. II.)	—	—	17 269	972 686	
Gebiete am Golf (III.)	—	—	—	—	
Nördliche Ebenen (IV.)	—	—	—	41 106	
Felsengebirge und pazifische Küste (V., VI.)	—	—	482	335 460	
Kohle in tieferen Schichten	—	—	—	604 900	
Alaska	—	—	1 931	1 369	
	—	—	19 684	1 955 521	1 975 205
Canada (und Neufundland)	675	29 161	1 483	255 000	286 319
Südamerika:					
Columbia	—	—	—	27 000	27 000
Venezuela	—	—	—	5	5
Peru	—	—	700	1 339	2 039
Argentinien	—	5	—	—	5
Chile	—	2 082	—	966	3 048
Gesamtschätzungsziffern für Amerika	675	31 248	21 867	2 239 842	2 293 632

In Millionen t:

Erdteile und Gebiete	Anthrazit		Steinkohle		Summe
	nachgewiesen	wahrscheinlich	nachgewiesen	wahrscheinlich	
Asien.					
China	8 883	9 783	378 581	597 740	994 987
Mandschurei	—	409	68	731	1 208
Sibirien	—	—	1	66 034	66 035
Indochina	—	—	20 002	—	20 002
Japan	5	896	57	6 234	7 192
Korea	7	1	33	13	54
Persien	—	—	—	1 858	1 858
Indien	—	221	—	76 178	76 399
Gesamtschätzungsziffern für Asien	8 895	11 310	398 742	748 788	1 167 735
Australien und die großen Inseln.					
Australisches Festland	99	1 971	560	130 279	132 909
Neuseeland	—	389	—	522	911
Britisch-Nordborneo	—	5	—	70	75
Niederländisch-Indien	—	40	—	200	240
Philippinen	—	—	—	5	5
Gesamtschätzungsziffern für Australien . .	99	2 405	560	131 076	134 140
Afrika.					
Südafrika (Transvaal, Natal, Zululand, Oranje-Freistaat)	—	—	11 660	44 540	56 200
Belgisch-Kongo	—	—	—	90	90
Rhodesia	2	343	—	150	405
Gesamtschätzungsziffern für Afrika . . .	2	343	11 660	44 780	56 785

Die Frage, wie lange die Kohlenvorräte reichen werden, läßt sich nicht dadurch beantworten, daß man die Gesamtvorräte der Welt durch die Welt-Jahresförderung unter Berücksichtigung einer jährlichen Förderungszunahme dividiert. Die Ziffern der gegenwärtigen Produktion sind für die Zukunft nicht maßgebend; ferner müssen die industriellen Verhältnisse in Rechnung gestellt werden. Schließlich spielt auch die Art des Abbaues eine große Rolle dabei, insofern als Verluste beim Abbau den Aufbrauch der unterirdischen Vorräte beschleunigen. Der jetzt in Deutschland eingeführte „Sandspülversatz“, vermöge dessen die abgebauten Hohlräume mit Sand ausgesetzt werden, ermöglicht einen viel weitergehenden Abbau der Kohle und somit ein bedeutend verlängertes Vorhalten der Lager.

Von den deutschen Revieren hat das rheinisch-westfälische bis zur Teufe von 1500 m einen Vorrat für etwa 550 Jahre, bis zur völligen Erschöpfung für mehr als ein Jahrtausend; das oberschlesische wird voraussichtlich noch viel länger reichen. (Es muß hierbei berücksichtigt werden, daß es der Technik im Verlauf weiterer Jahrhunderte wohl gelingen wird, die Kohlen herauszuholen, die für den heutigen Stand der technischen Hilfsmittel in zu großen Teufen lagern.) Unter gleichen Verhältnissen wird der englische Kohlenvorrat in 250–350 Jahren erschöpft sein. Für die Grubenfelder der Vereinigten Staaten von Nordamerika wird der Zeitpunkt der völligen Erschöpfung schon in wenig mehr als 100 Jahren eintreten, wenn der Abbau in demselben Maße wie bis jetzt — jährlich 7,36% — zunimmt. Es ist aber anzunehmen, daß durch staatliches Eingreifen eine Verlängerung dieser Zeit herbeigeführt wird. Der Vorrat Rußlands, der besonders auf den Schätzen des Donezbeckens beruht, würde bei der jetzigen geringen Förderung noch für ein Jahrtausend reichen; es ist aber eine große Produktionssteigerung anzunehmen, wodurch die Erschöpfung der Lager zeitlich näherrückt. Die Kohlenvorräte Nordfrankreichs werden auf 350–400 Jahre geschätzt; die belgischen sollen etwa

800 Jahre reichen. Eine Schätzung der großartigen, zum größten Teil noch unverritzten Kohlenfelder Chinas bezüglich ihrer Dauer ist heute natürlich vollständig gegenstandslos, da die Zukunft dieser Felder erst gilt, wenn die europäischen und amerikanischen Vorräte erschöpft oder nahezu erschöpft sind.

Die **Verwertung** der Steinkohle geschieht zurzeit in 3facher Weise. 1. Die unmittelbare Verbrennung zum Zweck der Wärmeerzeugung, wobei die Wärme entweder direkt verwendet wird, wie z. B. bei der Wohnungsbeheizung, bei Schmiedefeuern u. dgl., oder selbst erst zur Erzeugung von Dampf, Warmwasser oder Heißluft dient. 2. Die Entgasung oder Verkokung in Retorten- oder Koksöfen, bei welchen Prozessen die Kohle in geschlossenen Räumen erhitzt wird und dabei feste Rückstände (Koks), flüssige (Teer und Gaswasser) und gasförmige Produkte (Leuchtgas, Koks- ofengas) ergibt (s. Kokerei, Bd. VII, 89; Leuchtgas, Bd. VII, 567), die ihrerseits zur Wärmeerzeugung verwendet werden. 3. Die Vergasung, wobei aus der Kohle durch Glühen unter Luft- und Wasserdampfzutritt Gas gebildet wird und dieses erst zur Heizung, Krafterzeugung u. s. w. dient (s. Kraftgas, Bd. VII, 210). Neben den zur Energieerzeugung dienenden Produkten werden bei den Prozessen unter 2. und 3. auch andere Produkte gewonnen, die als Rohstoffe oder Zwischenprodukte für die chemische Industrie dienen, wie Teer (s. Steinkohlenteer, Bd. X, 655), Ammoniak (s. Bd. I, 361), Schwefel (s. Bd. VII, 591), Cyanverbindungen (s. Bd. III, 617). Besonders der Teer und das Ammoniak spielen in unserem Wirtschaftsleben eine so wichtige Rolle, daß Stimmen laut geworden sind, die Kohle nicht als Brennstoff, sondern als Rohstoff für die chemische Industrie zu betrachten und demzufolge ihre unmittelbare Verbrennung von Staats wegen möglichst zu unterbinden, da hierbei die oben genannten Produkte ungenutzt verloren gehen. Aus der statistischen Tabelle „Gliederung des Steinkohlenverbrauchs nach Verbrauchergruppen“ (s. u.) ist ersichtlich, daß die Verbrauchergruppen, welche die Kohle unmittelbar verfeuern, immer noch bei weitem die anderen Verbraucher, was die Menge der Kohle anlangt, übertreffen. So brauchen die Eisenbahnen allein 10,87 % (1912), der Hausbrand 12,35 %, die Hüttenindustrie und Metallbearbeitung, die nur zum Teil mit Gasfeuerung arbeitet, 52,58 % der Produktion des RHEINISCH-WESTFÄLISCHEN KOHLENSYNDIKATS. Dagegen verschwindet die Gasindustrie mit den 3,33 %, wohingegen die Kokerei mit etwas weniger als 7 % schon besser dasteht. Das Ideal ist, daß alle Kohle derartig behandelt wird, daß zur Wärme- und Krafterzeugung nur die gasförmigen Produkte, die ja außerdem eine viel bessere Ausnutzung ihres Wärmehalts gewährleisten, unter Vermeidung aller Wärmeverluste verwendet und daß alle anderen Produkte zwecks Weiterverarbeitung zu Düngemitteln, Treib- und Schmierölen und ähnlichen Erzeugnissen erfaßt werden. Die Kokerei- und Leuchtgasindustrie erfüllt in wärmetechnischer Beziehung diese weitgehenden Forderungen nur sehr wenig. Erstens geht viel Wärme durch die Beheizungsgase der Retorten und Kammern verloren, da die Rauchgase immer noch mit viel zu hoher Temperatur abgehen, zweitens wird die fühlbare Wärme des glühenden Kokes nicht ausgenutzt. Vorschläge und patentierte Verfahren gibt es ja schon, um diese Wärme zu verwerten, aber ausgeführt werden diese Verfahren in größerem Maßstabe noch nicht, so daß allgemein Mißtrauen gegen ihre Ausführbarkeit herrscht. Die Angliederung von Wassergasanlagen an die Destillationsgaswerke ermöglicht die Vergasung eines Teiles des anfallenden Kokes, aber da dieser nach Verlassen der Retorte oder Kammer durch Ablöschen gekühlt worden ist und im Wassergasgenerator neuerdings auf hohe Temperatur gebracht werden muß, so bedingt dies einen doppelten Wärmeverlust. Vorteilhafter ist die Wasser-

gaserzeugung in der Gasretorte selbst, wie sie bei Vertikalretorten allgemein durch Einblasen von Dampf in den letzten Garungsstunden geübt wird. Am besten entsprechen der genannten Forderung die Verfahren, welche die restlose Vergasung der Kohle zum Gegenstand haben. Das Prinzip dieser Verfahren ist die Vereinigung des Entgasungs- und Vergasungsprozesses, so zwar, daß die Kohle zuerst entgast und der so entstandene Koks unmittelbar durch Wasserdampfzusatz vergast wird. Hierbei soll das beim Anblasen entstehende Gas die Entgasung der frischen Kohle bewirken. Von solchen Verfahren sind 3 bekanntgeworden: das Verfahren von BESEMFELDER (Leuchtgas, s. Bd. VII, 567), das von STRACHE (Doppelgas, s. Wassergas) und das von DOLENSKY (Trigas, s. Bd. VII, 238), das der DELLWIK-FLEISCHER-GESELLSCHAFT gehört.

In der Schrift „Das belagerte Deutschland und sein Stickstoff“ stellt BESEMFELDER die Forderung auf, daß erst aller in der ohnehin verbrauchten Kohle enthaltene Stickstoff gewonnen werden muß, bevor man daran gehen darf, andere Stickstoffquellen (Kalkstickstoff, synthetisches Ammoniak) zu erschließen, die bei unseren beschränkten Wasserkraften doch wieder Kohlenenergie zu ihrer Ausbeutung benötigen. Eine Reihe von Gutachten, die das Reichsschatzamt von CARO, KLINGENBERG, RUSSIG, LEMPELIUS einholte („Die rationelle Ausnutzung der Kohle“, herausgegeben vom Reichsschatzamt, Berlin 1918) lehnte aber die Vorschläge von BESEMFELDER ab. Aber trotzdem ist die Forderung zwingend, mit unseren Brennstoffschätzen auf das wirtschaftlichste umzugehen und deshalb mit der technischen Ausführung der restlosen Vergasung der Kohle und Gewinnung aller Nebenprodukte zu beginnen, wenn auch zuerst auf kleinerer Basis.

Statistik. Im nachfolgenden soll in einigen Tabellen eine Übersicht über Steinkohlenförderung und -Verbrauch gegeben werden.

Steinkohlenförderung in den hauptsächlichsten Gewinnungsländern (in Millionen t).

	1870	1880	1890	1900	1905	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1919	1920
Deutschland	26,3	46,9	70,2	109,3	121,3	152,8	160,7	174,9	191,5	161,4	146,9	159,2	167,4	107,7	131,3
Ver. Staaten v. Amerika:															
Weichkohle	15,7	38,8	100,9	192,6	285,8	378,4	368,2	408,3	449,0	483,2	494,7	530,0	593,0	506,2	601,3
Anthrazit	14,2	25,9	42,1	52,0	70,4	76,6	82,0	76,5	70,4	—	—	—	—	—	—
Großbritannien	112,2	149,3	184,5	228,8	239,9	268,6	276,2	264,6	292,0	260,0	253,2	254,0	250,0	233,5	233,0
Österreich-Ungarn	—	—	9,9	12,4	13,6	15,0	15,6	17,1	17,7	50,0	47,7	50,0	51,0	11,5 ¹	12,5 ¹
Frankreich	13,0	18,8	25,1	32,7	35,2	37,6	38,5	40,5	40,5	25,0	26,0	30,5	19,2	21,1	—
Belgien	13,6	16,8	20,3	23,4	21,7	23,9	23,0	22,9	22,8	18,0	18,0	19,0	18,5	18,5	22,4
Weitförderung an Kohle	213	331	513	768	941	1164	1184	1245	1351	—	—	—	1030,0	1157,1	—
Davon:															
Deutschland	15,66	17,86	17,41	19,50	18,47	19,10	19,81	20,55	—	—	—	—	—	—	—
Ver. Staaten v. Amerika	14,07	19,59	27,90	31,86	37,86	39,09	38,03	38,94	—	—	—	—	—	—	—
Großbritannien	52,68	45,11	35,97	29,79	25,50	23,08	23,33	21,25	—	—	—	—	—	—	—
Österreich-Ungarn	3,92	4,47	5,36	5,09	4,51	4,12	4,15	4,15	—	—	—	—	—	—	—
Frankreich	6,26	5,85	5,08	4,35	3,82	3,29	3,31	3,32	—	—	—	—	—	—	—
Belgien	6,43	5,10	3,97	3,06	2,31	2,05	1,95	1,85	—	—	—	—	—	—	—

¹ Früheres Österreich-Ungarn.

Steinkohlenbergbau im Deutschen Reich (Förderung in 1000 t).

Jahr	Oberbergamtsbezirk					Sachsen	Elsaß-Lothringen	Bayern	Übrige deutsche Staaten	Deutschland
	Dortmund	Breslau	Bonn	Clausthal	Halle					
1885	28 970	15 786	7 634	465	23	4151	591	586	113	58 320
1890	35 469	20 076	8 178	628	23	4151	775	791	147	70 238
1895	41 146	21 944	8 974	549	9	4435	990	973	149	79 169
1900	59 619	29 597	11 980	758	12	4803	1137	1185	199	109 290
1905	65 374	32 319	14 566	735	7	4943	1824	1318	213	121 299
1910	86 865	39 993	16 177	729	8	5370	2686	774	226	152 828
1911	91 329	42 300	16 954	733	7	5418	3033	763	208	160 747
1912	100 258	47 445	18 916	720	10	5479	3558	791	—	177 095
1913	110 722	49 077	20 657	948	8	5471	3817	811	—	191 511
in %	57,81	25,63	10,79	0,50	—	2,86	1,99	0,42	—	100

Entwicklung der deutschen Steinkohlenförderung (in 1000 t):

	Deutsches Reich	Ruhr-becken	Ober-schlesien	Saar-gebiet		Deutsches Reich	Ruhr-becken	Ober-schlesien	Saar-gebiet
1913 . .	190 109	114 487	43 435	12 223	1917 . .	167 377	99 365	42 752	9514
1914 . .	161 385	98 358	36 996	9 276	1918 . .	160 508	96 028	39 648	9216
1915 . .	146 868	86 778	38 107	7 749	1919 . .	116 500	71 164	25 932	8971
1916 . .	159 170	94 563	41 723	8 276	1920 . .	131,3			

Erzeugung von Steinkohlenbriketts (in 1000 t):

1908	3995	1910	4441	1912	5334
1909	3976	1911	4991	1913	5824

Kokserzeugung im Deutschen Reich (in 1000 t):

	Kokereien	Gaswerke		Kokereien	Gaswerke
1901	9 163	—	1909	21 408	1241
1905	16 491	—	1910	23 600	1302
1906	20 266	—	1911	25 405	1207
1907	21 938	992	1912	29 141	2142
1908	21 175	1200	1913	32 168	—

Steinkohlenverbrauch Deutschlands (in 1000 t):

	Förderung	Einfuhr von Kohle, Koks und Briketts ¹	Ausfuhr	Verbrauch insgesamt	Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung t
1885	58 320	2 573	9 821	51 072	1,09
1890	70 238	4 639	10 583	64 293	1,31
1895	79 169	5 744	13 430	71 483	1,37
1900	109 290	8 121	18 488	98 923	1,77
1905	121 299	10 426	22 300	109 424	1,81
1910	152 828	12 122	30 943	134 007	2,08
1911	160 747	11 769	35 054	137 462	2,10
1912	177 095	11 185	40 592	147 688	2,23
1913	191 511	11 324	44 912	157 924	2,35

Nach BIEDERMANN ist die ungefähre Verteilung der deutschen Kohlenerzeugung im Jahre 1913:

Hausbrand	17,0 Millionen t	9,1 %
Deutsche Bahnen	17,5 " "	9,3 %
Gaswerke	10,0 " "	5,3 %
Elektrizitätswerke	5,5 " "	2,9 %
Landwirtschaft und Nebenbetriebe	7,5 " "	4,0 %
Kokereien	44,0 " "	23,4 %
Brikettfabriken	6,5 " "	3,5 %
Ausfuhr	24,5 " "	13,1 %
Kriegs- und Handelsschiffahrt	9,3 " "	5,3 %
Industrie	45,7 " "	24,1 %
	187,5 Millionen t	100,0 %

Deutsche und britische Steinkohlenausfuhr (Kohle, Koks und Briketts auf Kohle zurückgerechnet):

	Deutsche Ausfuhr in 1000 t	Britische Ausfuhr in 1000 t		Deutsche Ausfuhr in 1000 t	Britische Ausfuhr in 1000 t
1907	25 730	66 569	1910	30 939	65 015
1908	26 761	65 831	1911	35 051	67 817
1909	28 821	66 323	1912	40 591	67 563

Nach Deutschland wurden aus England Steinkohlen ausgeführt:

1911	8 969 000 t	1912	8 395 000 t
----------------	-------------	----------------	-------------

¹ Koks und Briketts auf Kohle zurückgerechnet.

Eine Gliederung des Verbrauchs nach Verbrauchergruppen liegt für die Produktion des RHEINISCH-WESTFÄLISCHEN KOHLENSYNDIKATS und für die des Saarbergbaues vor:

Industriegruppen	Jahr	RHEIN.-WESTF. KOHLENSYNDIKAT				Saarkohle	
		Kohle		Kohle, Koks und Briketts		Kohle, Koks und Briketts	
		1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%
Gewinnung von Steinkohle, Koks und Briketts	1905	3 352	8,06	3 382	6,30	1 354	12,69
	1910	4 539	9,90	4 722	7,18	1 357	12,55
	1911	4 683	9,78	4 860	7,09	1 365	11,91
	1912			5 220	7,00		
Erzgewinnung und Aufbereitung von Erzen aller Art	1905	199	0,48	340	0,63	1	0,01
	1910	186	0,41	305	0,46	6	0,06
	1911	167	0,35	282	0,41	9	0,08
	1912			306	0,41		
Salzgewinnung, Salzbergwerke und Salinen	1905	195	0,47	205	0,38	20	0,19
	1910	257	0,56	277	0,42	20	0,19
	1911	289	0,60	333	0,49	30	0,26
	1912			334	0,45		
Metallhütten aller Art, Metallverarbeitung, Verarbeitung von Eisen und Stahl, Industrie der Maschinen, Instrumente und Apparate	1905	13 100	31,50	22 334	41,59	3 124	29,27
	1910	12 483	27,23	27 931	42,45	3 503	32,38
	1911	12 532	26,16	28 249	41,22	3 613	31,52
	1912			31 769	52,58		
Elektrische Industrie	1905	484	1,16	531	0,99	40	0,38
	1910	872	1,90	958	1,46	56	0,52
	1911	916	1,91	1 070	1,56	58	0,51
	1912			1 176	1,58		
Industrie der Steine und Erden	1905	2 284	5,49	2 455	4,57	400	3,75
	1910	2 540	5,54	2 835	4,31	366	3,39
	1911	2 935	6,13	3 233	4,72	365	3,18
	1912			3 267	4,38		
Glasindustrie	1905	393	0,95	428	0,80	223	2,10
	1910	434	0,95	482	0,73	156	1,45
	1911	469	0,98	521	0,76	153	1,34
Chemische Industrie	1905	1 590	3,82	1 704	3,17	225	2,11
	1910	1 833	4,00	1 979	3,01	223	2,06
	1911	1 869	3,90	2 022	2,95	261	2,28
	1912			2 261	3,03		
Gaswerke	1905	1 747	4,20	1 756	3,27	1 170	10,96
	1910	2 113	4,61	2 141	3,26	1 135	10,50
	1911	2 258	4,72	2 274	3,32	1 274	11,12
	1912			2 481	3,33		
Textilindustrie, Bekleidungs- und Reinigungsgewerbe	1905	1 588	3,82	1 633	3,04	358	3,36
	1910	1 955	4,27	2 012	3,06	278	2,58
	1911	1 937	4,04	2 000	2,92	285	2,49
	1912			2 105	2,82		
Leder-, Gummi- und Guttapercha-industrie	1905	169	0,41	174	0,32	12	0,11
	1910	238	0,52	242	0,37	31	0,29
	1911	243	0,51	249	0,36	43	0,38
	1912			226	0,30		
Industrie der Holz- und Schnitzstoffe	1905	81	0,20	96	0,18	21	0,02
	1910	90	0,20	97	0,15	0,6	0,01
	1911	84	0,18	91	0,13	0,4	—
	1912			86			
Rüben- und Kartoffelzuckerfabrikation und Zuckerraffinerie	1905	426	1,03	479	0,89	38	0,36
	1910	349	0,76	405	0,61	25	0,24
	1911	328	0,69	375	0,55	53	0,47
	1912			456	0,61		

Industriegruppen	Jahr	RHEIN.-WESTF. KOHLENSYNDIKAT				Saarkohle	
		Kohle		Kohle, Koks und Briketts		Kohle, Koks und Briketts	
		1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%
Brauereien und Branntweinbrennereien	1905	628	1,51	660	1,23	59	0,56
	1910	668	1,46	701	1,07	45	0,42
	1911	704	1,47	734	1,07	41	0,37
	1912			689	0,92		
Industrie der übrigen Nahrungs- und Genußmittel	1905	485	1,17	572	1,07	11	0,10
	1910	537	1,17	654	1,00	12	0,11
	1911	529	1,11	646	0,94	12	0,11
	1912			704	0,94		
Wasserversorgungsanlagen, Bade- und Waschanstalten	1905	226	0,55	242	0,45	16	0,16
	1910	281	0,61	307	0,47	14	0,13
	1911	277	0,58	319	0,47	14	0,13
	1912			289	0,39		
Hausbedarf	1905	6 939	16,69	7 894	14,70	2 541	23,81
	1910	7 036	15,35	8 693	13,22	2 276	21,04
	1911	6 946	14,50	8 789	12,83	2 580	22,51
	1912			9 214	12,35		
Eisenbahn- und Straßenbahnbau und -Betrieb	1905	4 497	10,81	5 440	10,13	933	9,15
	1910	5 574	12,16	6 996	10,64	1 198	11,08
	1911	6 443	13,45	7 926	11,57	1 206	10,53
	1912			8 112	10,87		
Binnenschifffahrt, See- und Küstenschifffahrt, Hochseefischerei, Hafen- und Lotsendienst	1905	2 272	5,46	2 393	4,46	8	0,08
	1910	2 663	5,81	2 772	4,28	5	0,05
	1911	2 743	5,73	2 924	4,27	4	0,09
Papierindustrie und polygraphische Gewerbe	1905	587	1,41	640	1,19	89	0,83
	1910	624	1,36	684	1,04	103	0,95
	1911	836	1,75	901	1,32	89	0,78
Kriegsmarine	1905	338	0,81	343	0,64	—	—
	1910	565	1,23	579	0,88	—	—
	1911	701	1,46	718	1,05	—	—

Literatur: F. BERGIUS, Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle. Halle 1913. — E. R. BESEMFELDER, Die staatswirtschaftliche Verwertung der Kohle. Berlin 1919. — BIEDERMANN, Deutschlands Kohlenschätze. Berlin 1916. — BURAT, Die Steinkohle. Quedlinburg und Leipzig 1851. — LE CHATELIER, Vom Kohlenstoff. Halle 1913. — DONATH, Zur Entstehung der fossilen Kohlen. *Ch. Ztg.* **1904**, 180; Die fossilen Kohlen. *Z. angew. Ch.* **19**, 1595 [1906]; Die Unterscheidung der Mineralkohlen. *Montan. Rundsch.* **1916**, Nr. 1 und 2; Was ist Steinkohle? *Öst. Ch. Ztg.* **1911**, Nr. 24; Zur chemischen Charakteristik der Braunkohle. *Öst. Ch. Ztg.* **1912**, Nr. 10; Zur Kenntnis der fossilen Kohlen. *Ch. Ztg.* **1912**, 1234; Fortschritte in der Steinkohlenchemie. *Mont. Rundsch.* **1917**, Nr. 1 und 2; Zur Unterscheidung von Braun- und Steinkohle. *Ö. Z. B. H.* **51**, 1903; Zur Genesis des Erdöls. *Öst. Ch. Ztg.* **1915**, Nr. 20; Die Beziehungen zwischen Steinkohle und Erdöl. *Öst. Ch. Ztg.* **1916**, Nr. 23; Erdöl und Steinkohle. *Ch. Ztg.* **1919**, 417. — DONATH und DITZ, Zur Unterscheidung von Braun- und Steinkohle. *Ö. Z. B. H.* **1903**. — E. DONATH und A. LISSNER, Kohle und Erdöl. Stuttgart 1920. — F. FISCHER, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle. Bd. I, 1917, Bd. II, 1918, Bd. III, 1919, Berlin. — F. FISCHER, Taschenbuch für Feuerungstechniker. Leipzig 1913. — FR. FRECH, Deutschlands Steinkohlenfelder und Steinkohlenvorräte. Stuttgart 1912; Die Kohlenvorräte der Welt. Stuttgart 1907; Allgemeine Geologie. Leipzig und Berlin 1918. — DE GRAHL, Wirtschaftliche Verwertung der Brennstoffe. München und Berlin 1915. — HINRICHSSEN und TACZAK, Chemie der Kohle. Leipzig 1916. — H. V. JÜPTNER, Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien. Leipzig und Wien 1905. — G. KÖHLER, Lehrbuch der Bergbaukunde. Leipzig 1900. — KUKUK, Unsere Kohlen. Leipzig und Berlin 1913. — A. LISSNER, Zur chemischen Charakteristik der Hangendgesteine von Braun- und Steinkohlen. *Ö. Z. B. H.* **1910**, Nr. 41–46. — POTONIÉ, Die Entstehung der Steinkohle und der Kautobiolithen überhaupt. Berlin 1910. — O. SIMMERSBACH, Grundlagen der Kokschemie. Berlin 1914. — E. TREPTOW, Bergbau- und Hüttenwesen. Leipzig 1900. — E. TREPTOW, Grundzüge der

Bergbaukunde. Wien 1915. — Analyses of coals in the United States by N. W. Lord, Department of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin 22, 1913. — Kohlenuntersuchungen 1910. Thermochemische Prüfungs- und Versuchsanstalt Dr. AUFHAUSER, Hamburg. — Die rationelle Auswertung der Kohle. Technische Gutachten. Herausgegeben vom Reichsschatzamt. Berlin 1918.

Arthur Fürth.

Steinkohlenteer ist eine bräunliche bis tiefschwarze, ölige, eigenartig riechende, bewegliche Flüssigkeit, die bei der Herstellung von Leuchtgas (Bd. VII, 585) und bei der Kokerei (Destillations- oder Teerkokerei, Bd. VII, 89) in bedeutender Menge als Nebenprodukt gewonnen wird.

Geschichtliches. Die ersten Arbeiten und Anregungen zur Gewinnung des Steinkohlenteers verdanken wir dem hervorragenden Chemiker und Nationalökonom JOHANN JOACHIM BECHER, 1635 zu Speier geboren, dann Professor in Mainz und später kaiserlicher Hofrat in Wien, gestorben in London 1682. Man kannte bereits die Kunst, Steinkohle für den Hüttenbetrieb „abzuschwefeln“, wobei jedoch die sich entwickelnden Teerdämpfe in die Luft entwichen. Erst BECHER kondensierte diese Dämpfe und gewann Steinkohlenteer, worüber er (nach G. SCHULTZ, Steinkohlenteer, 2. Aufl., S. 5) in seinem Buche „Närrische Weisheit“ mit den Worten berichtet:

„Bei dieser Occasion ist auch merckens würdig, dass gleichwie die Schweden ihre Theer aus kiefern Holz machen, also auch hier in Engelland aus Stein-Kohlen Theer gemacht, welche der Schwedischen in allem gleich gehet und noch in etlichen Operationen darüber ist . . . und die Kohlen, wann die Theer daraus gezogen ist, seyn besser zum Gebrauch als vorhin.“

BECHER hat (in Gemeinschaft mit HENRY SERLE) auch das *E. P.* 214 vom 19. August 1681 entnommen, worin die Herstellung von Pech und Teer durch trockene Destillation der Steinkohle beschrieben ist. Auch hat er bereits nach Verwendung dieses Teeres gesucht:

„Ich habe die Probe davon gethan, so wohl auf Holz als auf Stricke, und ist in der Probe gut befunden worden, gestaltsam denn auch der König eine Probe davon gesehen, welches von Engelländischen eine große Sache ist.“

Spätere Versuche der Engländer CLAYTON (1739) und WATSON (1769) bestätigten nur im allgemeinen die Ergebnisse BECHERS, der somit als der geistige Urheber der Teergewinnung anzusehen ist. Die Verwendung der Steinkohle war jedoch noch viel zu beschränkt, als daß eine Teerindustrie hätte entstehen können. Erst um die Mitte des 18. Jahrhunderts begann man die Steinkohle an Stelle der Holzkohlen für Hüttenzwecke zu verwenden, wobei bemerkenswerterweise die Verkokung der Steinkohle bereits in geschlossenen Öfen mit Gewinnung der Nebenprodukte stattfand. So beschreibt und zeichnet ein französischer Hüttenmann, DE GENSANNE, eine Art Muffelöfen zur Gewinnung von Koks und Teer (s. darüber Kokerei, Bd. VII, 90). Auch im *E. P.* des DUNDONALD (1781) ist ein Verfahren „zur Extraktion oder Darstellung von Teer, Pech, flüchtigen Ölen, flüchtigem Alkali, Mineralsäuren, Salzen und Koks aus Steinkohle“ beschrieben.

Alle diese Versuche gerieten jedoch bald wieder in Vergessenheit, insbesondere deshalb, weil man allgemein den in geschlossenen Öfen erzeugten Koks für minderwertig hielt, ein Vorurteil, das anfänglich auch in Deutschland und bis in die neueste Zeit hinein auch in England und Amerika der schnellen Ausbreitung der Nebenproduktenkokerei im Wege stand. Erst mit der fabrikmäßigen Darstellung des Leuchtgases durch WILLIAM MURDOCH in England und den Franzosen LEBON am Ende des 18. Jahrhunderts (s. Leuchtgas, Bd. VII, 557) wurde die Verwendung der Steinkohle so allgemein und die Menge des unvermeidlich dabei abfallenden Teeres so groß, daß man auf seine Beseitigung oder nützliche Verwendung Bedacht nehmen mußte. So benutzte man ihn schon früh zur Heizung der Gasretorten, indem man einfach den zum Heizen verwendeten Koks damit tränkte, ferner als Ersatz für Holzteer zum Anstreichen von Holz oder Metallen, wie dies auch heute noch in großem Umfange geschieht, und — nach schwedischem Vorbild — zum Tränken von Dachpappen, für welche Zwecke der Teer aber vorher entwässert werden mußte. Dies geschah meist durch Abdampfen in offenen Gefäßen, was mit großer Feuersgefahr verbunden war, da mit den Wasserdämpfen auch die leichten Öle entwichen. Aber schon 1815 zeigte ACCUM, daß ein flüchtiges, als Ersatzmittel für Terpentin brauchbares Öl erhalten wird, wenn man das Abdampfen in geschlossenen Gefäßen vornimmt und die Dämpfe abkühlt. Der erste, der dieses Verfahren in größerem Umfange durchführte, war BRÖNNER in Frankfurt a. M. (1846), der das nach ihm benannte, fast ganz aus Benzol bestehende Fleckwasser darstellte, daneben auch schon ein wasserhelles sog. Kreosot und ein zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen benutztes Schweröl. Hier liegen also die Anfänge der deutschen Steinkohlenteerdestillation.

In England hatte ANDERSON bereits im Jahre 1830 in Edinburgh eine Teerdestillation errichtet, in der auch das Gaswasser auf Salmiak verarbeitet wurde. Die hier gewonnene Naphtha, die auch bereits einem Reinigungsverfahren unterworfen wurde, benutzte MACINTOSH in Glasgow zum Auflösen von Gummi, während das Pech zur Rußfabrikation diente. BETHEL verwendete 1838 die schweren Öle zum Imprägnieren von Bauholz und Eisenbahnschwellen; die leichten Öle dienten hin und wieder für Beleuchtungszwecke und auch als Lösungsmittel. In letzteren fand A. W. HOFMANN 1845 das Benzol auf, die Stammsubstanz der Teerfarbenchemie (A. 55, 200), deren fabrikmäßige Darstellung in reinem Zustande von MANSFIELD durchgeführt wurde. Auch Nitrobenzol wurde bereits (unter dem Namen Mirbanöl) fabrikmäßig dargestellt. Im Jahre 1856 fand das Benzol als Stammsubstanz der Anilinfarben und bald darauf das Anthracen für das von GRAEBE und LIEBERMANN hergestellte künstliche Alizarin lohnende Verwertung, so daß seitdem der Teer zu einem gesuchten Handelsartikel wurde.

In Deutschland wurde die erste große Teerdestillation von JULIUS RÜTGERS in Erkner bei Berlin im Jahre 1860 zur Verarbeitung der Berliner Gasanstaltsteere errichtet, der bald weitere folgen sollten, so 1861 in Niederau bei Dresden, 1862 in Kattowitz (Oberschlesien), 1869 in Angern bei Wien, 1888 in Schwientochlowitz (Oberschlesien), 1892 in Witkowitz und 1896 in Rauxel in Westfalen, wobei die Verwendung der schweren Teeröle zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen (s. Holzkonservierung, Bd. VI, 420) maßgebend für die Auswahl der Orte war. Solcher Imprägnierungsanstalten hat RÜTGERS etwa 80 errichtet, viele davon auch im Auslande. Die Zahl der in den ersten 50 Jahren imprägnierten Schwellen beträgt etwa 90 Millionen, und da jede Schwelle laut amtlicher Vorschrift mindestens 36 kg Teeröl aufnehmen mußte, so sind für diesen Zweck allein in den ersten 50 Jahren etwa $3\frac{1}{4}$ Millionen t Teeröl verbraucht worden. Daneben gewann man in diesen Anstalten große Mengen von Benzol, Carbonsäure, Naphthalin und Anthracen für die Teerfarbenindustrie, für Desinfektionszwecke u. s. w. RÜTGERS' Mitarbeiter und der geistige Schöpfer der wissenschaftlich arbeitenden, modernen Teerindustrie war GUSTAV KRÄMER, aus dessen Laboratorium in der Erknerschen Fabrik eine große Reihe wissenschaftlicher Arbeiten zur Erforschung der Teerchemie und erfolgreiche Methoden zur fabrikmäßigen Gewinnung von Teererzeugnissen hervorgegangen sind. Unter und neben ihm wirkten SPILKER und WEISSGERBER, die jetzigen Direktoren einer großen Teerverarbeitungsgesellschaft im Ruhrgebiet, und andere bekannte Fachleute, wie SARNOW, FRIEDRICH RUSSIG, F. WEGER, FRITZ FRANK u. a.

Eine weitere bedeutende Ausdehnung gewann die Teerindustrie durch die Verwendung des Destillationsrückstands des Peches, welches nach Abtreibung der schweren Öle in den Blasen zurückbleibt, für die Zwecke der Kohlenbrikettierung (s. Steinkohle, Bd. X, S. 640), ebenso durch die Verwendung der Mittelöle zum Auswaschen des Benzols aus den nicht kondensierbaren Gasen der Kokereien (Bd. VII, 117) und größerer Gasanstalten (Bd. VII, 587), welche letzteren nach der AUER v. WELSBACHSchen Erfindung des Gasglühlichts und der Einführung des Gases zu Koch- und Kraftzwecken zum Teil ebenfalls dazu übergingen, dem Gase das Benzol (den Träger der Leuchtkraft) zu entziehen. Da die Gase mehr als 90% des gesamten bei der Destillation der Kohle entstehenden Benzols enthalten, das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig bleibt, während der Teer nur den Rest enthält, so ist seither die Bedeutung des Teeres als Quelle für Benzol hinter der des Leucht- und Kokereigas weit zurückgetreten. Der Teer hätte trotz des gewaltigen Aufschwunges, den die Destillationskokerei seit den Achtzigerjahren genommen hat, bei weitem nicht ausgereicht, die für die noch viel stärker anwachsende Teerfarbenindustrie erforderlichen Benzolmengen zu liefern¹. Dafür ist der Bedarf an Heiz- und Treibölen für die Hüttenindustrie bzw. für motorische Zwecke, insbesondere für Dieselmotore (und auch an Pech für die Brikettindustrie) gewachsen, so daß der Teer ein immer wertvolleres Erzeugnis der Steinkohlenverarbeitung wurde und heute auch auf den Kokereien (wenigstens in Deutschland) überall gewonnen wird. Auch in England, und besonders in Amerika, ist die Gewinnung dieses und der anderen Nebenprodukte (Ammoniak und Gasbenzol, auch Cyan und neuerdings Schwefel) in starker Zunahme begriffen.

Gegenwärtig beträgt die Erzeugung an Teer auf den Kokereien etwa das 4fache derjenigen auf Gasanstalten.

Einem Vortrage des Oberingenieurs KAYSER von der Wirtschaftlichen Vereinigung Deutscher Gaswerke aus 1913 entnehmen wir folgende Produktionszahlen:

	Kokereiteer	Gasteer	insgesamt
1908	632 378 t	318 000 t	950 378 t
1909	746 821 „	330 000 „	1 076 821 „
1910	822 617 „	350 000 „	1 172 617 „
1911	851 202 „	370 000 „	1 201 202 „
1912	900 300 „	250 000 „	1 150 300 „

Der Absatz der Deutschen Teerprodukten-Vereinigung in Essen betrug im Jahre 1912 gegenüber 1911:

an Teeröl	375 635 t	gegen	273 564 t
„ Pech	535 705 „	„	482 550 „
„ Naphthalin	35 767 „	„	40 450 „
insgesamt	947 107 t	gegen	796 564 t

Hauptsächlich fällt also die Vermehrung des Absatzes gegen 1911 auf den erhöhten Verbrauch von Pech für die Brikettierung der Feinkohle (und auch für die Erzbrikettierung) sowie besonders auf die steigende Verwendung der Teeröle für Dieselmotore und für die Heizzwecke der metallurgischen Industrie.

Im Jahre 1913 gelangten nach SPILKER (MUSPRATT, Erg -Bd. III, 2, 815) in Deutschland rund 1 400 000 t Steinkohlenteer zur Verarbeitung. Von den daraus gewonnenen Ölen gelangten etwa 400 000 t zum Verkauf im In- und Auslande, davon 50 000 t als Treiböle, 80 000 t für Heizzwecke, fast 40 000 t für die Benzolwäsche und über 200 000 t für Zwecke der Holzimprägnierung.

RATH (Gl. 48, 996) gibt für die Destillationskokereien in den einzelnen Industriebezirken Deutschlands folgende Zusammenstellung der Teererzeugung, die das schnelle Anwachsen der Nebenproduktengewinnung erkennen läßt.

¹ Nach OST braucht eine große deutsche Farbenfabrik allein jährlich 5000 t Benzol, d. i. so viel, wie der gesamte deutsche Gasteer enthält.

	Rheinland, Westfalen etc. (ohne Saar)	Saarbezirk	Nieder- schlesien	Ober- schlesien	insgesamt
1897	40 784	7 780	4 154		52 718 t
1898	66 912	7 835	4 410		79 157 "
1899	75 522	7 881	4 983		88 386 "
1900	79 217	7 925	7 347		94 489 "
1901	96 718	8 025	7 586		112 329 "
1902	112 242	8 057	8 852	64 000	193 151 "
1903	134 873	8 175	8 848	66 800	218 696 "
1904	187 013	8 180	10 812	70 800	276 805 "
1908	439 720	32 933	20 239	89 486	632 378 "
1909	562 929	38 901	26 154	118 837	746 821 "
1910	630 465	41 195	27 683	123 319	822 617 "

Die Zahlen für 1897–1904 sind geschätzt, die für 1908–1910 stammen aus den „Amtlichen Nachrichten für Handel, Industrie und Landwirtschaft“.

Dagegen betrug die gesamte Erzeugung des Deutschen Reiches an Braunkohlen-, Schiefer- und Torfteeren in den Jahren 1908–1910 nur 72520 bzw. 75179 bzw. 78704 t. Die Erzeugung an Wassergasteer und an Ölter (der zwar nicht aus Steinkohle stammt, aber in seiner Zusammensetzung dem Steinkohlenteer nahekommt) betrug im Jahre 1910 nach RATH etwa 14000 t.

Den Marktwert des Kokerteers gibt OST (Lehrbuch der chem. Technol. 1918, 369) auf M. 24,1 per t an, den des Gasteers auf M. 30,4 per t, so daß die gesamte Teerproduktion des Jahres 1912 den Wert von 29,3 Millionen M. erreichen würde.

Der Preisunterschied ist im wesentlichen durch den höheren Gehalt des Gasteers an leichten Kohlenwasserstoffen (Benzol u. s. w.) begründet. Eine anschauliche graphische Darstellung der Teer- und Benzolpreise in den Jahren 1885–1913 ist in Abb. 225 wiedergegeben.

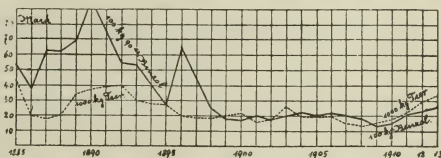


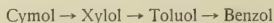
Abb. 225. Schaubild der Benzol- und Teerpreise nach OST.

Der hohe Teerpreis vor 1885 hat zum Teil seine Ursache in der starken Nachfrage nach Carbonsäure während des russisch-türkischen Krieges. Seit 1900 war die Teerindustrie ziemlich zur Ruhe gekommen, doch gingen seit 1910 die Preise infolge Mangels an Erdölbenzin wieder stark in die Höhe (s. auch Bd. II, 369).

Theoretisches. Um in das Wesen des Steinkohlenteers, seine verschiedenen Arten und deren Verwertbarkeit durch die Methoden der Teerdestillation einen Einblick zu gewinnen, müssen wir etwas näher auf die Vorgänge bei seiner Entstehung eingehen.

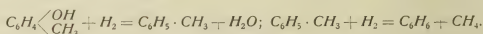
Bei der Destillation der Steinkohle bei niedrigerer Temperatur entsteht der Tieftemperaturteer oder T-Teer, dessen Bildung und Zusammensetzung Bd. VII, 234 eingehend beschrieben ist. Er besteht aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Phenolen, nebst geringen Mengen von Pyridinbasen. Sein Kohlenwasserstoffanteil besteht nach den eingehenden Untersuchungen von PICTET (A. ch. [9] 10, 249 [1918]) aus Paraffinkohlenwasserstoffen, Olefinen, Naphthenen, partiell hydrierten und kernsubstituierten, meist wohl methylierten, aromatischen Kohlenwasserstoffen (Hexahydromesitylen, Hexahydrodurol, Melen, Dihydro-m-xylol, Dihydromesitylen, Hexahydrofluoren); er enthält ferner 2% Alkohole und 0,5% sekundäre und tertiäre Basen der Hydropyridin- und Hydrochinolinreihe. Dagegen fehlen die für den Hochtemperaturteer charakteristischen, einfachen, nicht oder wenig substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Naphthalin und Anthracen, im T-Teer gänzlich. Am einfachsten gründet sich daher eine Unterscheidung beider Teerarten auf eine Naphthalinprobe. Da das Naphthalin aus T-Teer erst bei 750° entsteht, so müssen Teere, die Naphthalin enthalten, Temperaturen von 750° und darüber durchgemacht haben. Solche Teere, die noch nicht weitgehend aromatisiert, aber immerhin schon höher als erforderlich erhitzt gewesen sind, erkennt man an den

Veränderungen, die die hohe Temperatur in ihnen hervorgerufen hat und die auf pyrogene Zersetzungen zurückzuführen sind. Sie zielen sämtlich darauf hin, im *spez. Gew.* schwerere Körper zu erzeugen. Paraffinkohlenwasserstoffe zerfallen durch pyrogene Zersetzung zunächst in Olefine, die, in Diolefine und schließlich in aromatische Kohlenwasserstoffe übergehen; nebenher entstehen vorwiegend gasförmige Paraffinkohlenwasserstoffe, welche letztere natürlich als Teerbestandteile ausscheiden und in das Gas übergehen. Naphthene spalten bei Temperaturen von schon ungefähr 500° Wasserstoff ab und gehen dabei in die sehr viel schwereren aromatischen Kohlenwasserstoffe über. Vielfach substituierte, aromatische Kohlenwasserstoffe werden durch die Hitze abgebaut zu weniger bzw. nicht mehr substituierten Kohlenwasserstoffen, womit gleichzeitig eine bedeutende Zunahme im *spez. Gew.* verbunden ist, nach dem Schema:



(vgl. W. GLUUD, „Die pyrogene Zersetzung der Kohlenwasserstoffe“, Ges. Abhdlg. Bd. II, 261).

Nach den neueren Untersuchungen von H. SCHRADER (Z. angew. Ch. 1920, II, 363) werden die Phenole des T-Teers durch Reduktion bei hoher Temperatur in Kohlenwasserstoffe verwandelt:



Die Benzolbildung bei der trockenen Destillation der Steinkohle erfolgt also durch Reduktion und Entalkylierung der Phenole mittels des wasserstoffreichen Destillationsgases, und man kann infolgedessen die Phenole des T-Teers in Benzol mittels Kokerei- oder Leuchtgases verwandeln. Natürlich hängt die Zusammensetzung des T-Teers auch wesentlich von der Art der Kohle ab. Magerkohle liefert keinen, Fettkohle wenig und Gasflammkohle reichlich Tieftemperaturteer. Dabei hat sich gezeigt, daß mit der Ausbeute an Teer sich auch der Gehalt an alkalilöslichen Bestandteilen, d. h. Phenolen, verschiebt. Bei Steinkohlen mit 10–12% Teerausbeute hat man einen Phenolgehalt von 35–50% im T-Teer; Kohlen mit 8–10% Ausbeute liefern einen T-Teer mit rund 25–35%, westfälische Fettkohle mit 3–5½% Teerausbeute lieferte einen T-Teer von 15–25% Phenolgehalt. Ohne diesen hohen Phenolgehalt würde der T-Teer annähernd den Charakter eines Erdöls haben, wie PICTET hervorhebt, allerdings nicht den der paraffinischen Erdöle Pennsylvaniens, sondern den einer Art russischen Naphthapetroleums. In bezug auf weitere Einzelheiten s. die vorzügliche Monographie von E. DONATH und A. LISSNER: Kohle und Erdöl, Stuttgart 1920. Über die Verwendung und Aufarbeitung des T-Teeres ebenda sowie Bd. VII, 239.

Der T-Teer, der zurzeit nicht in nennenswerten Mengen verarbeitet wird, ist also das primäre Destillat aus der Kohle; er entsteht daher zuerst auch im Koksofen und ebenfalls in der Gasretorte. Die Bedingungen sind aber dort derartige, daß er einer weiteren Zersetzung anheimfällt, wobei seine Bestandteile in der oben geschilderten Weise verändert bzw. aromatisiert werden. Der gewöhnliche Steinkohlenteer ist stets aus Urteer entstanden, wie man ihn ja auch aus solchem direkt darstellen kann, wenn man seine Dämpfe über eine kürzere oder längere Schicht erhitzter Schamottestückchen leitet. Man kann in dieser Weise eine fortschreitende Aromatisierung des Urteers beobachten, wobei seine Menge immer mehr abnimmt, die der Gase entsprechend zunimmt. Ebenso gelingt es, Braunkohlenteere und Torfteere in statu nascendi oder nachträglich zu aromatisieren. Besonders aber erhellt der Einfluß der Überhitzung auf den chemischen Charakter des Kondensats aus der bekannten

Herstellung des Ölgases, wobei ein Mineralöl (Gasöl), das in eine glühende Retorte in dünnem Strahle einfließt, einen dem Steinkohlenteer nahestehenden, aromatischen Teer, den Ölgasteer, ergibt (s. Bd. VIII, 582 und SCHEITHAUER, „Die Fabrikation der Mineralöle u. s. w.“, Braunschweig 1895, S. 282).

Wenn nun auch die Hochtemperaturteere, die für die Teerdestillation fast ausschließlich in Betracht kommen, im allgemeinen aromatischen Charakter zeigen, so sind doch ihre Entstehungsbedingungen in den verschiedenen Arten von Gasretorten und Koksöfen so verschieden, daß hierdurch auch innerhalb dieser Hochtemperaturteere ziemlich weitgehende Verschiedenheiten bedingt werden, die für den Teerdestillateur von Bedeutung sind. Dabei ist es nicht nur die Durchschnittstemperatur, unter welcher die Retorten und Öfen stehen, welche die Differenzen in der chemischen Zusammensetzung und der Ausbeute an nutzbaren Destillationsprodukten bedingen, sondern oft noch mehr die Größe, Bauart und Lagerung der Retorten und Öfen, die Größe der Kohlencharge, der Wassergehalt der Kohle, die Schütthöhe und die Breite des Kohlenstapels, die Stärke der Absaugung, die Führung der Gase u. s. w. In den Gasretorten der Leuchtgasfabriken herrscht eine Durchschnittstemperatur von 11–1300°, während die Koksöfen meist nur mit 9–1100° betrieben werden. Trotzdem aber zeigen die aus stehenden Gasretorten stammenden Teere noch weit mehr Urteercharakter als die Kokereiteere. Bei den Horizontalretorten sind die aus der erhitzten Kohle nach oben austretenden Dämpfe gezwungen, in horizontaler Richtung, also ihrem natürlichen Auftrieb zuwider, an der glühenden Retortenwand hinzustreichen, ehe sie in die Vorlage gelangen, während sie in den stehenden Retorten (nach BUEB u. a., vgl. Leuchtgas, Bd. VII, 581) direkt nach oben abziehen und zum Teil durch die kühleren Innenschichten der Kohlensäule schnell in die Vorlage gelangen. Eine Mittelstellung nehmen hierbei die Schrägretortenöfen (COZE-Öfen; Bd. VII, 579, Abb. 278) ein, die unter einem Winkel von 30° gegen die Horizontale gelagert sind.

In den jetzt allgemein üblichen Koksöfen liegender Bauart (vgl. Kokerei, Bd. VII, 98 ff.) werden 7–11 t backender Feinkohle, u. zw. in feuchtem Zustande, mit 10–14 % Wasser, durch die Deckenöffnungen eingeschüttet oder als Stampfkuchen von der Stirnseite des Ofens her maschinell eingeschoben. Durch die große Masse der nassen Kohle werden die glühenden Schamottewände des Ofens anfänglich stark abgekühlt; die Entgasung der Kohle schreitet sodann in horizontaler Richtung, von den Wänden nach der Mitte zu, langsam vorwärts, wobei sich die an den Wänden entwickelnden Teerdämpfe zum Teil an den mittleren kalten Kohlenschichten kondensieren und eine doppelte „Teernaht“ bilden, die sich nach Beendigung der Verkokung in der Mittelebene des Kokskuchens vereinigt, in welcher dann der Kokskuchen auseinanderfällt bzw. von den Arbeitern auseinandergerissen wird, um ihn vollends ablöschen zu können. Diese immer wiederholte Kondensation und Verdampfung der Wasser- und Teermassen bildet eine stetige Kühlung für die entweichenden Teerdämpfe, so daß ihre Überhitzung viel gelinder und gleichmäßiger ist als in den Horizontalretorten der Leuchtgasöfen. Sodann ist der Weg der Teerdämpfe in diesen Öfen relativ kurz und dem natürlichen Auftrieb entsprechend; auch ist das Verhältnis des Kohlenstapels zu den glühenden Schamottflächen günstiger. Andererseits werden die primär entstehenden Urteerdämpfe durch die wiederholte Kondensation an den Teernahten lange genug im Ofen zurückgehalten, um ihn nur in genügend aromatisiertem Zustande verlassen zu können.

Im wesentlichen sind es also immer der Grad und die Dauer der Überhitzung, denen die primär entstehenden Urteerdämpfe auf ihrem Wege vom Entstehungsort

bis zur schützenden Vorlage ausgesetzt sind, die den Charakter des Steinkohlenteers bedingen, und hierbei spielen auch anscheinend geringfügige Unterschiede in der Bauart und im Betrieb der Öfen eine nicht unbedeutende Rolle.

Wir bringen im folgenden Abschnitt eine Anzahl Betriebsergebnisse und Analysenresultate von Hochtemperaturteeren verschiedener Provenienz, deren Verständnis an Hand obiger Darlegungen nunmehr keine Schwierigkeiten bieten wird. Es kann sich hierbei nicht um eine eingehende Analysierung der betreffenden Teere handeln, sondern nur um eine Zerlegung in Fraktionen durch Destillation eines Probequantums, die sich in ihren Normen denen des Großbetriebs nähert. Man destilliert hierbei etwa 1 kg Teer in einer eisernen Retorte und nimmt 4 Fraktionen ab, nämlich:

- | | |
|--|---|
| 1. bis 170°: Leichtöl etwa 1—3% des Teeres | 3. bis 270°: Schweröl etwa 8—12% des Teeres |
| 2. „ 230°: Mittelöl „ 6—10% „ „ | 4. „ 340°: Anthracenöl „ 18—25% „ „ |

Der Blasenrückstand bildet das Pech, meist 50—60% des Teeres. Diese Fraktionen werden dann nach den späterhin anzugebenden Methoden weiter untersucht.

Wir wenden uns nun zu der Beschreibung der verschiedenen Steinkohlenteere, wie sie in deutschen und ausländischen Leuchtgasfabriken und Kokereien gewonnen werden und meist in den „Teerfabriken“ zur Verarbeitung gelangen. Viele Kokereien pflegen jedoch die erste Teerspaltung in ihren eigenen Anlagen vorzunehmen und nur die Öle an die Teerfabriken zu liefern, Pech aber und oft auch die Leichtöle — letztere im Anschluß an ihre Benzolfabriken — selbst zu verwerten.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Steinkohlenteers.

Alle Rohteere enthalten neben den die Hauptmenge bildenden Teerölen Wasser (Gaswasser) und sog. freien Kohlenstoff. Was den Wassergehalt betrifft, so schwankt er gewöhnlich in den Grenzen von etwa 2—10%; es kommen jedoch auch Wassergehalte von 30% und darüber vor. Das Gaswasser stammt teils aus der Feuchtigkeit der Kohle her, teils bildet es sich beim Verkokungsprozeß selbst aus dem Wasserstoff und Sauerstoff der Kohlensubstanz. Während die Gasanstalten meist trockene Kohle chargieren, kommen die Kokereien (Backkohlen) gewöhnlich in grubenfeuchtem Zustande zur Verarbeitung. In vielen Fällen werden sie behufs Entfernung von Steinen („Bergen“) und Aschenbestandteilen auch noch einer nassen Aufbereitung unterworfen und beim Einstampfen in den Chargiermaschinen der Koksöfen stark angefeuchtet, um den Kohlenteilchen eine gewisse Beweglichkeit und damit ein festeres Zusammenlagern zu ermöglichen. Das mit den Teerdämpfen übergehende und sich kondensierende Wasser scheidet sich dann infolge seines geringeren *spez. Gew.* in den Teergruben nach oben ab, während der Teer von unten abgesaugt und verladen wird. Guter Teer soll nicht mehr als 4—5% Wasser enthalten; es gibt jedoch Teere, die das Wasser sehr festhalten, ohne daß es mit bloßem Auge zu erkennen ist. Besonders ist dies der Fall bei stark rußhaltigen („verbrannten“) Teeren, die aus undichten Öfen oder Retorten stammen. Deshalb ist die Wasserbestimmung im Teer von Wichtigkeit (s. u.). Das Gaswasser ist übrigens, wenn auch für den Destillateur unerwünscht, doch keineswegs wertlos, da es $\frac{1}{2}$ —1% Ammoniak enthält. Es muß vor Beginn der Destillation nach Möglichkeit abgetrennt werden; über die Mittel hierzu wird unten noch die Rede sein.

Der freie Kohlenstoff ist das letzte Zersetzungsprodukt der Teerdämpfe und daher in den Gasteeren, soweit sie aus liegenden Retorten stammen, in höherem Maße enthalten als in den Kokereiteeren, während er in den aus stehenden Retorten

stammenden Gasteeren nur in geringer Menge, in den Urteeren aber überhaupt nicht enthalten zu sein pflegt. Chemisch ist er nicht reiner Kohlenstoff, sondern enthält stets noch geringe Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff, ist jedoch in Lösungsmitteln unlöslich, worauf seine analytische Bestimmung beruht (s. u.). Neben diesem pyrogenen Kohlenstoff enthalten die Teere noch kleinere oder größere Mengen von Kohlenstaub, die von den Gasen mitgerissen werden, besonders aus sehr feiner und trocken chargierter Kohle, ferner auch flockig-rußartigen Kohlenstoff, der durch teilweise Verbrennung in undichten Retorten entsteht und im Teer besonders gefürchtet ist, da er das Wasser sehr festhält und zum Schäumen des Teeres beim Erhitzen Anlaß gibt. Beim Destillieren bleibt der Kohlenstoff natürlich im Pech zurück und macht es hart und spröde. Um ein mittelweiches Pech zu erhalten, wie es für die Brikettfabrikation erwünscht ist, muß man also die Destillation früher beenden, d. h. mehr Öle im Pech lassen, so daß in solchen kohlenstoffreichen Teeren die Pechausbeute auf Kosten der wertvolleren Öle steigt.

Nach R. HODUREK, Bielitz (Mitt. d. Inst. für Kohlenvergasung und Nebenproduktengewinnung, Wien, Jahrg. 1, S. 9, 19, 28) wechselt der Gehalt an „freiem Kohlenstoff“ mit dem Lösungsmittel, worauf bei seiner Bestimmung Rücksicht zu nehmen ist. Er unterscheidet den wirklichen freien Kohlenstoff C_1 und den aus seinen bituminösen Begleitern bestehenden C_{11} . Letzterer wird gefällt von Methyl- und Äthylalkohol, Benzin, Petroleum, Benzol und Homologen, Pyridin, Äther, Aceton und Eisessig, dagegen nicht gefällt von Anilin, Chinolin, Phenol, Kresolen, Nitrobenzol, Naphthalinöl, Anthracenöl und schwerem Braunkohlenteeröl. Zur Bestimmung von C_1 empfiehlt HODUREK $2\frac{1}{2}$ g Pech unter mäßigem Erhitzen in 200 g Anthracenöl zu lösen, durch ein getrocknetes und gewogenes Filter zu gießen, mit 50 ccm warmen Anthracenöles nachzuwaschen, dann Filter und Kohlenstoff mit warmem Benzol farblos zu waschen, zu trocknen und zu wägen.

Was die Zusammensetzung der öligen Bestandteile des Steinkohlenteers – also seiner Hauptmenge – betrifft, so wiegen in den bei hoher Temperatur erhaltenen Gasteeren (aus liegenden Retorten) die einfachen oder wenig substituierten Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe vor, wie Benzol, Toluol, Naphthalin, Anthracen, Phenol u. s. w., während die Kokereiteere mehr substituierte Körper und solche mit längeren Seitenketten enthalten, also Homologe des Benzols, Mittelöle, höhere Phenole u. s. w.; doch ist der Unterschied im allgemeinen nicht bedeutend. Daß die Hochtemperaturteere fast ausschließlich nur Körper der aromatischen Reihe enthalten, wurde im vorhergehenden Abschnitt bereits hervorgehoben; ebenso der erdölarartige Charakter der Urteere, die weder Benzol noch Naphthalin oder Anthracen, und nur wenig Pech enthalten. Die Teere aus stehenden Gasretorten nehmen eine Mittelstellung ein, und auch Teere aus Horizontalretorten können Paraffine enthalten, wenn der Gaskohle, wie dies früher öfter der Fall war, Cannelkohle, Plattenkohle od. dgl. zugesetzt wurden. Solche Teere liefern ein paraffinhaltiges Benzol, welches für Farbzwecke nicht brauchbar ist.

MALLMANN (J. G. 1905, 3, 826) hat eine große Reihe von Gas- und Kokereiteeren insbesondere auf ihre Eignung für die Zwecke der Dachpappenfabrikation untersucht. Er fand, daß die Kokereiteere im allgemeinen besser dafür geeignet sind, da sie weniger freien Kohlenstoff enthalten und daher leichter zu verarbeiten sind. Nicht nur, daß ein viel freien Kohlenstoff enthaltender Teer leichter schäumt und sich schwerer entwässern läßt, sondern es bilden sich auch eher koksartige Ansätze in den Blasen, welche zu einem Durchbrennen derselben Veranlassung geben können. Hierauf muß bereits bei Anlage der Feuerung und bei der Konstruktion

der Blasen Rücksicht genommen werden, indem der Boden stärker nach innen gewölbt wird, um ein Abgleiten des sich in dem warmen, dünnflüssig werdenden Teer zu Boden setzenden Kohlenstoffs bzw. des sich durch Überhitzung bildenden Kokes zu ermöglichen (vgl. RISPLER, *Ch. Ztg.* 1910, 31). RISPLER weist darauf hin, daß in Blasen von 32 t Füllung jährlich nur etwa 2800 t Gasteer abgetrieben werden konnten, an Kokereiteer aber 3840 t. Auch muß die Blase bei Destillation von Gasteer nach spätestens 5 Chargen von dem sich bildenden Koksansatz gereinigt werden, während dies bei Kokereiteer erst nach 30 und mehr Chargen nötig wird. Er führt einen bestimmten Fall an, in welchem die Kosten für die Verarbeitung von Gasteer M. 4,07 gegen M. 3,26 pro t bei Kokereiteer — unter sonst ganz gleichen Verhältnissen — betragen hätten. Hierzu kommt, daß die Gasteere seit Einführung der Vertikalretorten, Schrägretorten, Kammeröfen u. s. w. in ihrer Beschaffenheit und Verarbeitungsfähigkeit — wie oben dargelegt wurde — außerordentlich große Verschiedenheiten aufweisen, so daß ein geordneter Destillationsbetrieb bei den wechselnden Bezügen und den verhältnismäßig kleinen Produktionsmengen der einzelnen Gasanstalten schwer aufrechtzuerhalten ist (vgl. Bitumen, 1910, 65 und *J. G.* 1910, 6). Demgegenüber fallen die Verschiedenheiten der Koksofensysteme — nachdem die stehenden Öfen nach APPOLT, KLEIST u. a. kaum noch irgendwo im Betrieb sind — für die Beschaffenheit der Kokereiteere wenig ins Gewicht, zumal hierbei auch mit viel größeren Produktionen der einzelnen Anstalten zu rechnen ist. Die großen Unterschiede von Gasteeren zeigt folgende Tabelle (*J. G.* 1906, 259).

	spez. Gew.	Wasser	Leichtöl — 170°	Mittelöl — 230°	Schweröl — 270°	Anthracenöl — 320°	Pech
Horizontalofenteer . . .	1,237	2,8	6,09	5,26	9,43	8,90	67,52
Vertikalofenteer	1,158	3,0	7,65	9,78	16,55	17,42	45,6
Schrägofenteer	1,250	3,8	5,29	4,43	10,60	10,28	65,60

SCHMITZ („Flüssige Brennstoffe“, 1912, 45) gibt folgende Tabelle über Teere aus Münchner Kammeröfen (abgekürzt):

Spez. Gew.	1,082	1,089	1,080	1,093	1,054
Wasser	1,30	1,62	1,98	2,14	3,70
Destillation — 170° . .	5,0	3,0	3,84	3,80	3,85
„ — 230°	22,0	21,0	20,5	16,7	20,7
„ — 270°	10,5	12,5	10,5	12,1	10,5
„ — 350°	22,0	22,0	19,8	16,7	19,5
Pech	40,5	41,5	40,4	40,0	38,0
Freier Kohlenstoff . . .	—	—	5,78	2,51	3,5

Nach G. KRÄMER (*J. G.* 1891, 225) zeigt der Teer aus deutschen Gasanstalten älterer Konstruktion folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

Benzol und Homologe, C_nH_{2n-6}	2,50%	Anthracen, Phenanthren, C_nH_{2n-8}	2%
Phenole und Homologe, $C_nH_{2n-7} \cdot OH$. . .	2%	Asphalt (lösliche Pechbestandteile), $C_{2n}H_n$. .	38%
Pyridin- und Chinolinbasen, $C_nH_{2n-7}N$. .	0,25%	Kohle (unlösliche Pechbestandteile), $C_{3n}H_n$. .	24%
Naphthalin (Acenaphthen), C_nH_{2n-12} . .	6%	Wasser	4%
Schwere Öle, C_nH_n	20%	Gase (Verluste bei der Destillation)	1,25%

Nach BUNTE („Gaskursus“, 1912, 30) enthält der Teer an wertvollen Bestandteilen:

	Siedepunkt		Siedepunkt
1,0–1,5% Benzol und Toluol	80 bzw. 110°	1,0–1,5% Kresol	—
0,8% Schwerbenzol, Xylol	140°	4,6–6,0% Naphthalin	218°
0,5% Phenol	183°	0,5% Anthracen	360°

BUEB fand im Gasteer aus englischer Kohle:

	aus Vertikalöfen	Horizontalöfen		aus Vertikalöfen	Horizontalöfen
Spez. Gew.	1,1%	1,2%	Schweröl	11,95%	10,15%
Freier Kohlenstoff	2–4%	etwa 20%	Anthracenöl	15,96%	11,54%
Wasser	2,17%	3,50%	Pech	49,75%	62%
Leichtöl	5,85%	3,10%	Verlust	2%	2,03%
Mittelöl	12,32%	7,68%			

Nach RISPLER (*Ch. Ztg.* 1910, 261) ergab Wiener Gasteer im Durchschnitt der Jahre 1894—1897 folgende Ausbeute:

Gaswasser . . .	4,27 %	} bei einem durchschnittlichen Gehalt der Teere von 24 % freiem Kohlenstoff.
Leichtöl . . .	4,06 %	
Mittelöl . . .	10,38 %	
Schweröl . . .	6,11 %	
Anthracenöl . .	13,71 %	
Retortenpech . .	60,49 %	
Verlust . . .	0,98 %	

Kokereiteer aus westfälischer Kohle ergab bei der ersten Spaltung (RISPLER, *Ch. Ztg.* 1910, 280):

Ammoniakwasser . .	3,86 %	Anthracenöl . . .	18,68 %
Leichtöl . . .	1,24 %	Pech . . .	54,56 %
Mittelöl . . .	12,02 %	Verlust . . .	1,14 %
Schweröl . . .	8,50 %		

Die Kosten dieser ersten Spaltung gibt RISPLER wie folgt an (pro *t* Rohteer):

Löhne . . .	M. —,34	Diverses Material . .	M. —,01
Kohle . . .	" 1,28	Reparaturen . . .	" —,47
Dampf . . .	" —,28	Amortisation . . .	" —,65

also in Summa M. 3,03 für die *t* Rohteer.

SPIPKER (I) und RISPLER (II) geben folgende Ausbeuten von Ruhrteeren an:

	I	II		I	II
Ammoniakwasser .	2,69 %	3,86 %	Anthracenöl . . .	24,76 %	18,68 %
Leichtöl . . .	1,38 %	1,24 %	Pech . . .	56,44 %	54,56 %
Mittelöl . . .	3,46 %	12,02 %	Verlust . . .	1,34 %	1,14 %
Schweröl . . .	9,93 %	8,50 %			

Oberschlesischer Kokereiteer ergab im Durchschnitt (1916):

Leichtöl . . .	0,80 %
Mittelöl . . .	5,98 %
Schweröl . . .	11,87 %
Anthracenöl . . .	23,24 %
Öle insgesamt	41,89 %

(Mitgeteilt mit gütiger Erlaubnis der OBERSCHLESISCHE KOKSWERKE & CHEMISCHE FABRIKEN A.-G., Berlin.)

Ein belgischer Teer, nach dem Entwässerungsverfahren in 18-*t*-Blasen unter Vakuum destilliert, besaß nach RISPLER folgende — aus den Betriebsresultaten entnommene — Zusammensetzung:

Ammoniakwasser . .	4,14 %	Anthracenöl . . .	20,25 %
Leichtöl . . .	1,08 %	Pech . . .	58,24 %
Mittelöl . . .	7,38 %	Verlust . . .	1 %
Schweröl . . .	7,90 %		

Die Destillationskosten betragen bei einem Kohlenpreise von M. 1,50 für 100 *kg* und einem Lohnsatz von 50 Pf. für den Vorarbeiter und 45 Pf. für den Destillateur pro Stunde:

Löhne . . .	M. —,39
Kohle . . .	" 1,13
Dampfkosten . . .	" —,24
Verschiedene Materialien . .	" —,02
Reparaturen . . .	" —,22
Amortisation . . .	" —,65
Summa pro <i>t</i> M.	2,65

An Kohlen werden nach RISPLER 7 1/2 % des Teeres gebraucht.

Die Bezeichnungen Leichtöl, Mittelöl u. s. w. beziehen sich, wie oben erwähnt, auf die Ergebnisse der ersten Destillation des Teeres, die ja in Blasen der verschiedensten Konstruktion und Größe, mit mehr oder weniger Wasserdampf und

Vakuum und auch nach verschiedenen Fraktionsgrenzen, meist nach Spindelgraden, oft auch nach Thermometergraden, ausgeführt wird. Die im vorstehenden angegebenen Zahlen lassen also einen Vergleich nur in weiten Grenzen zu. Auch sind die einzelnen Fraktionen derselben Destillation unter sich keineswegs scharf abgegrenzt, da ja ein Fraktionieren mittels Fraktionierkolonnen bei dieser ersten Spaltung nicht stattfindet. Sie gehen also stark ineinander über, und da sie an Quantität sehr verschieden sind, so enthält z. B. das Mittelöl oft viel mehr Leichtölbestandteile, insbesondere Toluol, Xylol und Naphtha, als das bei der ersten Spaltung bis etwa 170° erhaltene „Leichtöl“, und dieses enthält wiederum noch ziemlich viel hochsiedende Öle, die sich bis in die Anthracenfraktion hinaufziehen. Ähnlich ist es bei den anderen Fraktionen. Eine scharfe Trennung der zwischen den angegebenen Grenzen siedenden Öle ist nur durch wiederholte Fraktionierung unter Anwendung guter Kolonnenapparate, Dephlegmatoren u. s. w. möglich, die in der Praxis auch angestrebt wird, aber doch ihre Grenzen nach technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten findet. Natürlich gelangt man umso schneller und billiger zu reinen, scharf getrennten Endprodukten, je besser bereits in der ersten Spaltung für gute Fraktionierung — soweit dies ohne Kolonnen möglich ist — gesorgt wird. Man wird also mit möglichst hohem Vakuum, aber mit nur mäßiger Anwendung von Wasserdampf arbeiten, da letzterer zwar die Destillation sehr erleichtert und den Teer vor Zersetzung schützt, aber andererseits die Fraktionen durcheinanderwirft und viel Kühlwasser zu seiner Kondensierung beansprucht. Man muß auch in Betracht ziehen, daß viele Teere schon an sich bedeutende Wassermengen enthalten und daß auch in gewissen Phasen der Destillation Wasser aus den Ölen abgespalten wird.

Die Resultate der ersten Spaltung lassen also nur sehr bedingterweise einen Schluß auf das Ausbringen an wertvollen Endprodukten zu. Will man daher den Wert eines Teeres für die Destillation kennen lernen, so ist eine eingehende Analyse notwendig (s. u.).

Wir wollen zum Schluß dieses Abschnittes noch eine Tabelle über die Beschaffenheit verschiedener englischer Teere anführen, welche auch den „Coaliteer“ — eine Art Urteer — und Wassergasteer (s. Bd. VII, 235) umfaßt. Die Tabelle ist nach den *spez. Gew.* der Teere geordnet (HOOPER, *J. G.* 1911, 113, 100).

	Spez. Gew.	Freier Kohlen- stoff	Saure Öle	Destillation aus der Retorte bis					Pech %
				170°	230°	270°	300°	350°	
Hochofenteer	0,954	—	—	—	2,90	—	6,97	33	55—60
Coaliteer	1,058	0,15	23	—	14	13,60	—	29	41,70
„	1,070	—	—	10,80	—	20	—	30	39,20
Vertikalretortenteer	1,084	3,60	—	6,70	—	21,70	—	22,50	48,50
Wassergasteer	1,090	1,38	—	—	5,80	9,16	—	34,34	34,91
„	1,092	Spur	—	1,39	15,45	—	—	42,39	18,23
Schrägetortenteer	1,095	2,60	—	4,40	—	28,50	—	19,20	47,50
Vertikalretortenteer	1,100	2,40	—	5,85	—	12,32	—	26,90	49,75
Koksteer, SIMON-CARVÉS	1,106	—	—	1,60	4,70	—	18	34	30,50
Vertikalretortenteer	1,113	4	5,30	13	—	24	—	9	50
Kammerofenteer	1,180	11,10	—	0,40	—	10,20	—	30,10	53,90
Koksteer, OTTO-Öfen	1,198	10,50	3	9,40	—	9,80	—	24,80	51
North-Country, horizontal	1,220	17,25	3	4,90	—	18,40	—	9	60,60

In der nachstehenden, von J. WAGNER, Dödelingen, herrührenden, von WEISSGERBER berichtigten Tabelle sind die für die Teerdestillation in Betracht kommenden Hauptbestandteile des Steinkohlenteers mit ihren Schmelz- und Siedepunkten aufgeführt (aus *St. u. E.* 1915, 1289).

	Schmelzpunkt	Siedepunkt		Schmelzpunkt	Siedepunkt
Benzol	6 ⁰	80,3b ⁰	Methylnaphthalin	33 ⁰	240/260 ⁰
Toluol	flüss.	111 ⁰	Diphenylenoxyd	86 ⁰	276 ⁰
Pyridin	"	116,7 ⁰	Acenaphthen	95 ⁰	278 ⁰
Xylol	-54 ⁰	139,8 ⁰	Fluoren	115 ⁰	295 ⁰
Pseudocumol	flüss.	152 ⁰	Phenanthren	100 ⁰	340 ⁰
Mesitylen	"	164 ⁰	Carbazol	238 ⁰	355 ⁰
Phenol	40 ⁰	182,5 ⁰	Pyren	148 ⁰	360 ⁰
Kresole	flüss.	190/200 ⁰	Anthracen	213 ⁰	360 ⁰
Naphthalin	79 ⁰	212 ⁰	Chrysen	248 ⁰	sublim.
Chinolin	—	235 ⁰			

Eine ausführliche Tabelle der bisher im Steinkohlenteer aufgefundenen oder sicher vermuteten Körper, nach Klassen und Kohlenstoffgehalt geordnet, gibt LUNGE in seinem großen Handbuche der Steinkohlenteerindustrie, 5. Aufl., 1912, S. 221—226 und daran anschließend eine eingehende, chemische Charakteristik der einzelnen Körper. Eine ähnliche Tabelle, nach Siedepunkten geordnet, findet man in dem Buche von A. SPILKER, „Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle“, 2. Aufl., 1918, im Anhang. SPILKER bringt auch eine sehr übersichtliche Tabelle der in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Verbindungen, die wir S. 667 wiedergeben.

Über seltenere und reine Präparate aus Steinkohlenteer s. M. WEGER, *Z. angew. Ch.* 1909, 338, 391.

Untersuchung des Teeres. Diese kann nach verschiedenen Gesichtspunkten geschehen. Falls es sich um größere Abschlüsse über noch unbekannte Teerproduktionen handelt, wird man eine größere Menge, mindestens 10 kg, möglichst genau nach dem Vorbild des Großbetriebs auf Endprodukte verarbeiten. In weniger wichtigen Fällen wird man sich mit der Bestimmung des Wassergehalts, des freien Kohlenstoffs, einer einfachen Destillation bis auf mittelweiches Pech (unter Zerlegung in die bekannten 4 Fraktionen) und etwa noch der Bestimmung von Naphthalin und Phenolen in der Mittelfraktion und von Anthracen in der letzten Fraktion begnügen. Immerhin ist es ratsam, auch hierbei eine größere Menge des Leichtöls darzustellen und dieses durch Fraktionieren in seine Homologen zu zerlegen, ev. auch auf Vorhandensein von Paraffinkörpern, Schwefel (Thiophen, Schwefelkohlenstoff) und verharzbaren Körpern bzw. auf ihr Verhalten bei der chemischen Reinigung zu untersuchen. Bei bekannten Teeren und bei laufenden Lieferungen kann man sich auf die Bestimmung des Wassergehalts und der Leichtöle, die in einer Operation erhalten werden, beschränken. Insbesondere ist es der Wassergehalt, der auch in derselben Teersorte oft stark wechselt und zu Beanstandungen seitens des Beziehers Veranlassung gibt.

Probenahme. Schwierigkeiten bietet die Probenahme des Teeres nur in bezug auf den Wassergehalt. Da diese Bestimmung aber die weitaus häufigste und finanziell ins Gewicht fallend ist — die Verträge enthalten gewöhnlich Bestimmungen über Vergütung bei Überschreitung eines bestimmten Höchstgehalts, meist 4 oder 5% — so ist gerade die scharfe Erfassung des Durchschnittswassergehalts bei der Probenahme von größter, praktischer Wichtigkeit.

Zur Entnahme der Probe aus den Teertransportwagen der Eisenbahnen, die — namentlich bei Schmalspurbahnen — oft noch rechteckigen, im allgemeinen aber kreisförmigen Querschnitt zeigen (sog. Zisternenwagen), bedient man sich eines 1½–2 m langen, etwa 5 cm weiten, eisernen Stechhebers, der am unteren Ende mittels einer mit Kette und Führung versehenen runden Eisenplatte verschlossen werden kann (s. Bd. III, 69, Abb. 426). Man führt den geöffneten Stechheber langsam und in senkrechter Stellung durch das Mannloch des Wagens möglichst bis auf den Boden desselben ein, schließt ihn durch Anziehen der Kette, hebt ihn schnell heraus und wischt ihn äußerlich ab, worauf man ihn in das Probegefäß entleert. Man muß, je nach der Größe des Wagens, 3–5 Heberstiche entnehmen, um einen guten Durchschnitt zu erhalten.

Wo es sich jedoch um stark wasserhaltigen Teer handelt, bei welchem sich ein großer Teil des Wassers durch das Rütteln auf dem Transport nach oben abzuschneiden pflegt, würde die Stechheberprobe, zumal in Zisternenwagen, oft ein ganz falsches Resultat ergeben, falls nicht der Wageninhalt vor der Probenahme wieder homogen durchgemischt wird. Bei Zisternenwagen sammelt sich nämlich das Wasser in dem obersten Segment des kreisförmigen Querschnitts, bildet also eine dickere Schicht, als seiner Menge im Verhältnis zu der des Teeres zukommt. Man würde daher mittels des Hebers eine unter Umständen viel höhere Wasserschicht erfassen, als dem wirklichen Prozentsatz des vorhandenen Wassers entspricht, zumal das Wasser leicht und vollständig, der visköse Teer aber nur langsam in das Heberrohr eintritt und der Heber, um geschlossen werden zu können, auch nicht ganz bis auf den Boden eingeführt werden kann.

Nun hat aber die Praxis ergeben, daß es ganz unmöglich ist, einmal geschiedene Teere auch nur annähernd wieder zu homogenisieren, selbst bei Anwendung von Preßluft, was aber in den Wagen auch nur sehr unvollkommen möglich ist. Eine richtige Probenahme ist daher bei stark wasserhaltigen Teeren meist nur am Verladeort möglich, solange er mit dem Wasser noch homogen vermischt ist. Wo dies nicht möglich oder nicht erwünscht ist, ziehen es die großen Teerdestillationen vor, die gesamte Teersendung in ein großes Bodenreservoir abzulassen und sie darin durch ein gutes, mechanisches Rührwerk, wenn nötig unter Anwärmen, möglichst vollständig zu homogenisieren, um dann die

Probe mittels Stechheber oder auf andere Weise, z. B. durch Schöpfproben während der Entleerung des Reservoirs zu entnehmen.

Je weniger homogen der Teer erscheint, desto größer muß die aus den Wagen bzw. der Sendung entnommene Gesamtprobe sein, aus der dann weiter durch Vermischung und Probenahme die im Laboratorium zu destillierende Analysenprobe erhalten wird. Auch darf letztere bei solchen Teeren nicht zu klein sein, gewöhnlich etwa 1 kg, während man sich bei trockenen, homogenen Teeren gegebenenfalls auch mit 100 g als Analysenprobe begnügen kann. Gewöhnlich werden über diese Fragen der Probenahme sowohl wie der Analyse selbst bestimmte Abmachungen zwischen Lieferant und Empfänger getroffen.

Wasserbestimmung. Da der Teer beim Destillieren oft stark „stößt“ und Kupfer angreift, so bedient man sich zur Destillation, namentlich größerer Proben, gußeiserner Retorten mit schwachgewölbtem Deckel, der durch starke, mit Stahlspindel versehene Schraubzwingen festgehalten wird. Der Inhalt beträgt $1\frac{1}{2}$ –2 l. Die Flanschen sind abgedreht und werden durch dünne, etwas angefeuchtete Pappe gedichtet. Die Retorte hängt mit ihrem oberen Flansch in einem eisernen, zylindrischen Rohr, das als Ofen dient und dicht unter dem Flansch Abzuglöcher für die Heizgase besitzt, so daß nicht nur der Boden, sondern auch die Seiten der Retorte von den Heizgasen umspült werden. Um das Übergehen der Wasserdämpfe zu erleichtern, setzt man dem Teer etwa 30% wasserfreies Leichtöl oder Xylols hinzu, vorausgesetzt natürlich, daß man nicht zugleich das im Teer enthaltene Leichtöl nach beendeter Destillation weiter untersuchen will. Man destilliert mit einfachem gläsernem T-Stück und Kühler so lange, bis in der Vorlage sich kein Wasser mehr absetzt, bzw. bis alle Wassertröpfchen aus dem Kühler herausgewaschen sind. Der Vorsicht halber führt man die Destillation bis 200° fort oder doch so lange, bis sich Naphthalin im Kühler zeigt. Als Vorlage dient ein graduierter Glaszylinder von 100–200 cm Inhalt. Wo es auf größere Genauigkeit ankommt und nur geringe Wassermengen vorhanden sind, bedient man sich unten verengter Zylinder mit weitem Oberteil, die sämtliches übergehende Leichtöl – auch das zugesetzte – ohne Wechsel der Vorlage aufnehmen können und ein genaues Ablesen des Wassers im unteren, verengten Teile gestatten. Eventuell wird man, um die Vorlage nicht wechseln zu müssen, während der Destillation einen Teil des sich nach oben abscheidenden Oles mittels Stechhebers oder Pipette entfernen. Über andere – jetzt nur noch selten geübte – Methoden zur Wasserbestimmung vgl. man LUNGES Handbuch, S. 499–502.

Bestimmung des freien Kohlenstoffs. Die meist angewendete, von KRÄMER und SPILKER stammende Methode (MUSPRATT, Bd. VIII, 3 und Ergänzungsband III, 814) ist folgende.

Man wägt in einem kleinen Porzellantiegel 1 g Teer ab, fügt 5 cm Anilin hinzu und erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde auf kochendem Wasserbade. Die Mischung gießt man sofort auf einen Teller aus porösem Porzellan von 65 cm Durchmesser und mit nach oben und unten hervorragendem Randwulst. Nachdem das Anilin vollständig eingesogen ist, wäscht man das im Tiegel Verbliebene mit 2 cm Pyridin (Denaturierungsbasen) sorgfältig nach und trocknet den Teller nach dem Einziehen des Pyridins im Trockenschrank bei 120–150°. Der trockene Kohlenstoff wird mit einem Holzspachtel vom Teller abgenommen und gewogen. Nach SPILKER besteht dieser „Kohlenstoff“ zu etwa 80% wirklich aus solchen.

Koksteere haben 2–12%, meist 6–8% freien Kohlenstoff, Gasanstaltsteere, besonders von Anstalten mit liegenden Retorten, bis zu 35%. Dagegen sind die Gasteere aus stehenden Retorten arm und die Urteere ganz frei von Kohlenstoff.

Bestimmung des spez. Gew. Diese Bestimmung geschieht nach bekannten Methoden mittels Spindel oder Pycnometers. Man verwendet hierzu zweckmäßig den bereits entwässerten Teer der Destillationsprobe, dem die Leichtöle wieder beige mischt werden. Über ein besonderes, als Pycnometer ausgebildetes Wägegölchen vgl. LUNGE, S. 505.

Gesamtanalyse. Behufs Ausführung einer Gesamtanalyse des Teeres setzt man die oben beschriebene Destillation eines kg Teer fort, bis auf mittelweiches Pech, indem man nach der Leichtölfraction (bis 170°) die Mittelfraction (bis 230°), dann die Schwerölfraction (bis 270°) und die Anthracenfraction (320°) abnimmt. Die Fraktionsgrenzen werden verschieden genommen, je nach dem Zweck der Untersuchung. Auch diese Analyse gibt natürlich keine scharf abgegrenzten Fraktionen, geschweige genaue Zahlen über die Ausbeute an Endprodukten, sie genügt jedoch für den praktischen Teerdestillateur in den meisten Fällen. Behufs eingehender Untersuchung verfährt man folgendermaßen.

In einer etwa 12 l fassenden, starkwandigen Kupferblase werden 10 kg Teer durch Erhitzen vorsichtig entwässert, wobei man ein bis etwa 70 cm steigendes Vakuum ansetzt. Sobald alles Wasser mit dem Leichtöl übergegangen ist, entfernt man das Vakuum und wechselt die Vorlage. Man nimmt nunmehr die Mittelfraction unter Anwendung von Wasserdampf ab, der durch ein dünnes, bis auf den Boden der Blase reichendes Kupferrohr eingeführt wird. Ein Überhitzen des Dampfes ist nicht nötig. Ebenso erhält man – wie oben – die Schweröl- und die Anthracenfraction. In der Blase bleibt das Pech zurück, welches unter den angegebenen Verhältnissen fast immer einen Schmelzpunkt von etwa 60–75° hat. Eine Probe desselben entnimmt man für die weitere Untersuchung; der Rest wird in noch dünnflüssigem Zustande beseitigt. Die Mittelfraction wird nach Möglichkeit von dem Kondenswasser befreit und auskristallisieren gelassen. Die meist fest erscheinende, öldruckfähige Masse wird zu einem gleichförmigen Brei verrührt und in einer Porzellannutsche unter stetigem Komprimieren mittels eines glatten Pistills oder Glasstopfens gut abgesaugt; der Krystallkuchen wird in einer starken Saftpresse gut abgepreßt und das ablaufende Öl mit der Hauptmenge desselben vereinigt. Man wägt jetzt den Preßkuchen und entölt eine Durchschnittsprobe durch Aufstreichen auf einen porösen Tonteller; den Ölverlust hierbei setzt man in Rechnung. Das erhaltene, auskristallisierte Mittelöl kann nun weiter auf Gehalt an noch gelöstem Naphthalin, ferner an Phenolen und Basen (Pyridin), sowie auf Siedepunkte und spez. Gew., Heizwert, Flammpunkt u. s. w. untersucht werden (s. u.).

In ähnlicher Weise verfährt man bei der Aufarbeitung des Schwer- und Anthracenöls; insbesondere wird in letzterem der Gehalt an Roh- und Reinanthracen bestimmt (s. u.). Das Pech wird auf Schmelzpunkt (nach KRÄMER-SARNOW), freien Kohlenstoff, Verkokungs- und Veraschungsrückstand

Steinkohlenteer

Destillat				Destillationsrückstand = Pech		
Wasser	Leichtöl	Mittelöl	Schweröl	Anthracenöl	Benzollösliche Bestandteile	Unlösliche Bestandteile
Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Ammoniumcyanid, Ammoniumsulfid, Ammoniumchlorid					Pyren, Chrysen und unbekannter Konstitution (Bitumen)	Koke (Kohlenstoff)
				Kohlenwasserstoffe	Stickstoffhaltige Körper	Phenole
				Fluoren, Phenanthren, Fluoranthren, Anthracen, Methylantracen, Festes Paraffin	basische	Phenole unbekannter Konstitution
					Acridin und Basen unbekannter Konstitution, Hydroacridin	Carbazol, Phenyl-naphthylcarbazol, Indol
				Kohlenwasserstoffe	Basen	Phenole
				Naphthalin, α-Methylnaphthalin, β-Methylnaphthalin, Diphenyl, Acenaphthen, Paraffine	Methylchinolin, Dimethylchinolin, ferner Thionaphthen	α-Naphthol, β-Naphthol, Thionaphthen
				Kohlenwasserstoffe	Basen	Sauerstoffhaltige Körper
				Pentamethylbenzol, Hexamethylbenzol, Methylinden, hydrierte Naphthaline, Paraffine	Toluidine, Chinolin, Isochinolin	neutrale Methylcumaron, Acetophenon
					basische	Phenol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, Xylenole
					Stickstoffhaltige Körper	Sauerstoffhaltige Körper
				Kohlenwasserstoffe	basische	Schwefelhaltige Körper
				Cyclisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe	Pyridin, α-Picolin, β-Picolin, α-Lutidin, γ-Lutidin, Trimethylpyridine, Anilin	Schwefelkohlenstoff, Thiophen, Thiotolene, Thioxen
				Cyclopentanadien, Tetrahydrobenzol, Dihydrobenzol, Dicyclopentanadien	Acetonitril, Benzonnitril, Pyrrol	Aceton, Cumaron
				Olefine Penten, Hexen, Hepten, Octen		
				Paraffine		
				Pentan, Hexan und ihre Homologen		

untersucht (s. u.). Zur näheren Untersuchung des Leichtöls reicht das aus 1 kg Teer gewonnene Material nicht aus; man muß dann größere Mengen verarbeiten. Wir werden auf diese Untersuchungen bei Besprechung der einzelnen Destillationsprodukte näher eingehen. Die auskristallisierten und von Säuren und Basen befreiten Öle werden nun nochmals systematisch — ev. unter Anwendung von Kolonnen-ansätzen — in den gewünschten Temperaturgrenzen durchfraktioniert. Man erhält auf diese Weise feste, vergleichbare Werte für die Beschaffenheit der verschiedenen Teere.

Die Destillation des Teeres. Verwendung des Rohteers. Während man früher den Rohteer als solchen zu mancherlei Zwecken verwendete, z. B. für Holz-anstrich, Dachpappen und Heizzwecke, ist man neuerdings immer mehr davon zurück-gekommen, weil der oft so bedeutende Wassergehalt des rohen Teeres sich fast überall als störend erwiesen hat. Man unterwirft auch für diese Zwecke den Teer heute meist einer Entwässerung, mindestens durch mechanische Mittel, wie Erwärmen und Absitzen oder durch Zentrifugieren, öfters aber durch Abdestillieren des Wassers, wobei man zugleich auch die leichten Öle zum Teil oder ganz gewinnt. Solche „präparierte Teere“ werden namentlich in der Dachpappenfabrikation, ferner als Anstrichmittel für Holz und Eisenkonstruktionen, Eisenröhren, Straßenteerung und für Stahlwerke gebraucht.

Über die Verwendung von Rohteer als Heiz- und als Treibmittel für Diesel-motoren — an Stelle von Teerölen — sind die Ansichten geteilt. Störend wirkt hierbei, abgesehen vom Wassergehalt, der freie Kohlenstoff, der nur schwer verbrennt und zu Verkokungen bzw. Verstopfung der Brenner führt. Doch liegen auch günstige Erfahrungen mit Rohteer vor (vgl. hierüber O. SCHÄRTEL, *J. G.* **1917**, 134 und **1918**, 493; ferner W. ALLNER, *I. c.* **1911**, 321, 1025, 1051). Besonders sollen sich für diese Zwecke die kohlenstoffarmen Teere aus stehenden Gasretorten (nach BUEB u. a.) eignen.

Über Steinkohlenteere und Öle als Heiz- und Treiböle nennen wir noch folgende Literatur-stellen: RATH und ROSSENBACK, *Gl.* **1911**, 737 und **1912**, 996; R. HAUSENFELDER, *St. u. E.* **1912**, 772, 1026; SCHÖMBURG, „Verwendung des Teeröls für Kraftmaschinenzwecke und industrielle Feuerungs-anlagen“ (Heft 122 der Sammlung von GEBR. BÖHM, Kattowitz); ALEX. DAHM, *Z. angew. Ch.* **1912**, 2049.

Die weitaus größte Menge des Teeres wird aber heute bis auf Pech abdestilliert. Dies geschieht zum großen Teil auf den Kokereien selbst, die nur die gewonnenen Öle an die sog. „Teerfabriken“ zur Weiterverarbeitung abgeben und das Pech an Brikketfabriken u. s. w. absetzen, während die meisten deutschen Gasanstalten — im Gegensatz zu den englischen — ihren Rohteer nicht selbst destillieren, sondern dies den Teerfabriken überlassen. Der Grund dafür liegt darin, daß die Teerdestillation desto rentabler zu gestalten ist, in je größerem Umfange sie ausgeführt wird. Erst in neuerer Zeit gehen auch einzelne größere und mittlere Gasanstalten dazu über, ihren Teer selbst zu destillieren, wobei die neueren, kontinuierlichen Verfahren besonders vorteilhaft arbeiten sollen. Die Ansichten in Fachkreisen sind hierüber noch geteilt, immerhin haben diese kontinuierlichen Verfahren großes technisches Interesse und sollen deshalb unten eingehend behandelt werden.

A. Die diskontinuierliche Teerdestillation.

Die Teerblasen. Die gebräuchlichen Teerblasen für diskontinuierlichen Betrieb sind stehende, schmiedeeiserne, zylindrische Gefäße mit stark nach innen gewölbtem Boden und etwa 15–45 t Inhalt. Am tiefsten Punkte des Bodenteils ist ein weiter, befahrbarer Stutzen zum Ablassen des Pechs angenietet. Der obere Teil der Blase, Helm genannt, besteht gewöhnlich aus Gußeisen, da dieses den ammoniakalischen Dämpfen besser widersteht als Schmiedeeisen. Die Blasen sind im Innern durch Winkeleisen versteift, um bei starkem Vakuum dem äußeren Druck besser wider- stehen zu können. Der Boden soll durch Schutzgewölbe vor direkter Berührung durch Stichflammen geschützt sein; doch ist dann der Brennstoffverbrauch entsprechend

größer. Nach G. KRÄMER (LUNGE, S. 398) kann man die Schutzgewölbe fortlassen, wenn man die Blase genügend hoch (1,5–1,8 m) über die Feuerung stellt. Für kleinere Destillationen, z. B. auch in Dachpappenfabriken, empfehlen sich kleine Blasen von 6–10 t Inhalt, die man während eines Tages, ohne Nacharbeit, abtreiben kann. Die Regel sind aber Blasen von 15–30 t Inhalt mit einem Durchmesser von 2,75–3,25 m und etwa gleicher Mantelhöhe. Weitere Einzelheiten sind aus Abb. 226 nach RISPLER (*Ch. Ztg.* 1910, 261) zu ersehen. Die Blechstärke braucht 10 mm nicht zu übersteigen; nur bei größeren Blasen geht man bis 13 mm, insbesondere an den unteren, mit den Feuergasen in Berührung kommenden Teilen der Blase. Am Helm sind außer dem ovalen Mannlochstützen von 450–500 mm Weite und dem an höchster Stelle sitzenden Helmrohrstützen von 350 mm Weite noch verschiedene Stützen angenietet, deren einer als Füllöffnung dient, während ein anderer für die Aufnahme des Sicherheitsventils bestimmt ist und ein dritter für die Zuführung von Dampf oder Luft durch ein bis auf die Bodenmitte reichendes Rohr dient, das sich in ein kreuzförmiges, gelochtes Verteilungsrohr — die sog. „Spinne“ — fortsetzt. Am oberen Teil des Mantels ist in Füllhöhe ein Überlaufhahn angebracht (in der Abbildung nicht sichtbar), der während des Füllens der Blase und auch nach dem Anfeuern noch einige Zeit offen bleibt, so daß der überschüssig eingepumpte Teer und das beim Anheizen sich oben absetzende Wasser in das Teerbassin zurücklaufen kann. Wenn man vorsichtig so lange Teer nachfüllt, als noch Wasser abläuft, so kann man durch dieses einfache Mittel oft schon eine ziemlich gute Entwässerung des Teeres erreichen.

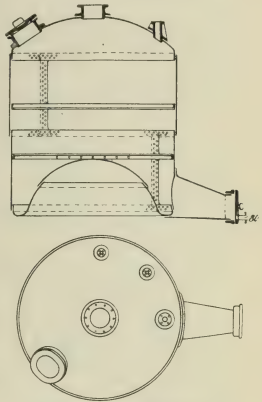


Abb. 226. Teerdestillationsblase.

Das Thermometer — falls man überhaupt nach einem solchen arbeitet — wird zweckmäßig am obersten Punkte des Helmrohrs eingeführt. Das Sicherheitsventil (Abb. 227), das niemals fehlen darf, soll sich in einem verschlossenen Gehäuse öffnen, das mit Ableitungsrohr für die entweichenden Dämpfe oder den übersteigenden Teer in ein Reservoir bzw. in die Teergrube versehen ist (LUNGE, S. 409).

Die Einmauerung dieser Blasen ist die übliche (RISPLER, *Ch. Ztg.* 1910, 261). Die Feuerung befindet sich meist direkt unter der Retorte oder ist seltener als Vorfeuerung (Abb. 228) eingerichtet. Die Flamme des Herdes schlägt durch die Löcher in der ringförmigen Tragmauer und geht in dem Zug einmal um die Blase herum.

Zur Unterstützung der Tragmauer über der Feuertür dient ein gußeisernes Geschränk. Durch starke schmiedeeiserne Reifen mit Spannschrauben wird das Mauerwerk der Blase zusammengehalten, um das Entstehen von Rissen zu verhüten. An allen von der Hitze getroffenen Stellen verwendet man nur bestes Schamottmaterial, ebenso für die der Feuerung zunächst liegenden Züge. Vorfeuerungen arbeiten nach RISPLER nicht rationell, da sie viel Wärme nutzlos verschlucken; auch die Anlage doppelter Feuerzüge hat sich nicht bewährt. Der Abfaßstutzen ist gegen die Einwirkung der heißen Feuergase gut zu schützen. Die Umfassungsmauer soll, soweit die Feuer-

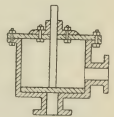


Abb. 227. Sicherheitsventil.

kanäle laufen, mindestens 0,38 m stark sein; oberhalb derselben genügt eine Stärke von 0,22 m. Auch der Deckel der Blase wird mit einer schwachen Übermauerung versehen, um die Abkühlung und Kondensation der Dämpfe und damit auch das Zurücktropfen des Kondenswassers in den heißen Teer zu vermeiden, was häufig zu Stoßen und Schäumen des Teeres Anlaß gibt. Dies ist umso nötiger, wenn die Retorten nicht in gedecktem Raume, sondern im Freien oder nur unter einem offenen

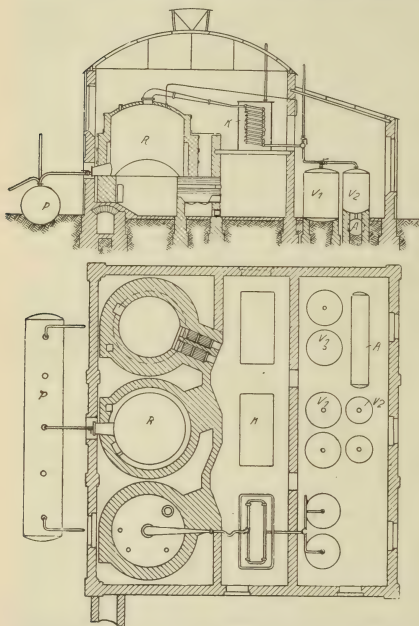


Abb. 228. Destillationsanlage für Steinkohlenteer mit Vorfeuerung.
P Pechkessel; R Retorte; K Kühler; V₁ V₂ Vorlagen für Leicht- und Schweröl; A Kessel für Ammoniakwasser.

Der Abblastutzen wird deswegen so weit gehalten, weil er beim Reinigen der Blase zugleich als Mannloch und zum bequemen Entfernen fester, abgestoßener Krusten (Koks) dienen kann, besonders aber, damit das darin stehende Pech beim Ablassen nicht so leicht erkalten kann, wie es in den früher gebräuchlichen schmalen Hahnstutzen der Fall war. Man mußte dann das erstarrte Pech mit heißen Eisen durchstoßen, was oft zu Bränden führte.

Die bei der Destillation sich entwickelnden Dämpfe werden durch den Helm abgeleitet, der sich in der Regel von etwa 35 cm bis auf die Weite des zum Kühlbottich führenden Leitungsrohrs, d. h. bis auf etwa 20 cm, verjüngt.

Schleppdach stehen, wie dies der geringeren Feuersgefahr wegen ratsam ist. In diesem Fall überzieht man das ganze Mauerwerk zum Schutz gegen Regen u. s. w. mit geschmolzenem Pech.

Sind mehrere Blasen vorhanden — und ihre Zahl steigt in großen Destillationen bis 40 und darüber —, so werden sie so in eine Reihe geordnet, daß alle Pechauslässe nach außen zeigen, alle Feuerungen nach innen, wo sie in einen durch starke Mauern geschützten, zwischen Blasen und Vorlagen sich hinziehenden gedeckten Feuerungsgang münden. Feuerungen und Aschenfalle sind auf diese Weise gänzlich von den Blasen, Kühlern und Vorlagen abgeschlossen, so daß etwa auslaufender Teer oder explosible Gase sich nicht entzünden können. Die Kühler stehen auf der Decke des Feuerungsganges, sämtliche Vorlagen und die Arbeitsbühne sind auf der vorderen Seite des Feuerungsraums — gegenüber den zugehörigen Blasen — ebenfalls in einer Reihe übersichtlich angeordnet.

Liegende Blasen. Die zunehmenden Ansprüche, welche neuerdings durch die gewaltig gestiegenen Mengen des Rohmaterials in großen Zentraldestillationen an die Leistungsfähigkeit und den rationellen Betrieb der Destillationsapparate gestellt wurden, haben nach SPILKER dazu geführt, zuerst versuchsweise, dann in gesteigertem Umfange zu der liegenden Form der Blasen, von der man ursprünglich ausgegangen war, wieder zurückzukehren.

Ein solcher Apparat ist z. B. die durch G. M. 585 442 geschützte Teerblase der GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., Duisburg-Meiderich, bei welcher die Flammrohre in dem liegenden Kessel von beliebigem Inhalt so angeordnet sind, daß sie während der ganzen Dauer der Destillation von dem Blaseninhalt bedeckt bleiben.

Besonders hervorgehoben wird von genannten Autoren die nach dem *D. R. P.* 153 322 von C. WEYL, Mannheim, vorgeschlagene Röhrenblase, Abb. 229 (LUNGE, S. 4041), bei welcher die Heizzüge ein System von Röhren durchstreichen, die, in dem Teer liegend, eine sehr vollkommene Ausnutzung der Wärme bewirken. Auch nach dem Vorbilde des Zweiflammrohr-Dampfkessels (s. Bd. III,

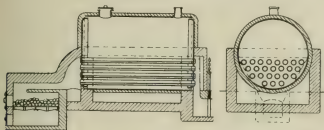


Abb. 229. Röhrenblase von C. WEYL, Mannheim, nach *D. R. P.* 153 322.

639) gebaute Teerblasen haben sich nach Genannten in der Praxis bereits gut bewährt. Man kann bei diesen liegenden Blasen, die ebenfalls unter möglichst gutem Vakuum betrieben werden, auf den Einbau von Wechselvorlagen, wie sie unten beschrieben werden,

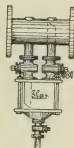


Abb. 230. Probennehmer nach SPILKER und WEISS-OERBER.

verzichten. Man verbindet dann den Kühler direkt mit den — gleichfalls größer bemessenen — Auffangekesseln und hält von diesen aus das ganze System unter Vakuum. Der in Abb. 230 gezeichnete kleine Apparat gestattet auch hier eine Kontrolle des Betriebs durch Probenahme.

Als Kühler dienen meist stehende, zylindrische Gefäße mit Wasserzu- und ableitung, in denen die gußeiserne Kühlschlange in einem geeigneten Gestell ruht. Nach RISPLER kann man auch Schmiedeeisen wählen, das billiger ist und die Wärme besser durchläßt als das dickere Gußeisen. Die bei diesen Schlangen oft auftretenden Korrosionen führt er nicht wie SPILKER auf die Einwirkung der Ammoniakdämpfe zurück, sondern auf die am Schlusse der Destillation bei den hohen Temperaturen eintretende Dissoziation des in manchen Teeren enthaltenen Chlorammoniums, also auf die Wirkung der freien Salzsäure. Für Blasen von 10 und mehr *t* Inhalt werden in deutschen Fabriken meist schmiedeeiserne Rohre von 100–150 *mm* lichter Weite verwendet, deren einzelne Teile — soweit sie nicht aus einem Stück bestehen — aneinandergeflanscht werden. Scharfe Winkel und Biegungen sind hierbei möglichst zu vermeiden. Die Kühler sind mit Dampfanschluß versehen, um nötigenfalls das Kühlwasser anwärmen zu können und Verstopfungen mit Naphthalin und Anthracen in den Kühlröhren hintanzuhalten. Auch in letzteren selbst ordnet man zweckmäßig Dampfanschluß an, um sie im Notfall ausblasen zu können. Doch erscheint diese Vorsicht bei Vorhandensein eines guten Vakuums kaum nötig.

Die Auffangegefäße, welche zum getrennten Auffangen der einzelnen Fraktionen dienen, sind gewöhnlich stehende, zylindrische, schmiedeeiserne Gefäße,

welche nicht größer zu sein brauchen, als das Destillat einer Blasenfüllung es erfordert; man muß jedoch auch den wechselnden, oft unerwartet großen Wassergehalt der Leichtölfraction hierbei in Rechnung ziehen, sowie den Umstand, daß man nicht immer in der Lage ist, die Gefäße sofort zu entleeren.

In den meisten, namentlich den größeren Teerdestillationen bedient man sich heute zur Unterstützung des Übergehens der Dämpfe und zur Erniedrigung der Siedepunkte eines mehr oder weniger hohen Vakuums, wodurch nicht nur bedeutend an Brennmaterial gespart wird, sondern auch reinere und schärfer getrennte Fractionen erhalten werden, abgesehen von der Schonung der Apparate. Man benutzt zur Erzeugung des Vakuums in den älteren Anlagen meist noch Dampfstrahl-exhaustoren, (Bd. V, 33) die jedoch viel Dampf verbrauchen; doch

kommt es bei den Kokereien, die viel überschüssige Gase haben, hierauf weniger an als bei Teerfabriken oder Gasanstalten. In neueren Anlagen, besonders da, wo auf hohes Vakuum Wert gelegt wird, verwendet man Luftpumpen (s. Pumpen, Bd. IX, 265), die aber viel teurer in der Anschaffung und Instandhaltung sind und durch die angesaugten schwefelwasserstoffhaltigen Gase und Oldämpfe oft stark leiden. Insbesondere werden die Zylinder, Schieber und Ventile angegriffen, so daß durch die Korrosion der abdichtenden Flächen die Leistung der Pumpen nach einiger Zeit bedeutend sinkt und kostspielige, störende Reparaturen nötig werden. Auch die Schmierung dieser Vakuumpumpen macht infolge der sich kondensierenden Öle und Gase oft Schwierigkeiten.

Um die einzelnen Fractionen aus den Retorten abnehmen zu können, ohne das Vakuum unterbrechen zu müssen, sind am Ausgange des Kühlers sog. Wechselvorlagen vorgesehen, so daß man durch einfaches Umstellen der Hähne in die eine Vorlage destillieren kann, während man die andere in das Auffangegefäß entleert. Beistehende Abb. 231 zeigt deutlich diese Einrichtung.

An den Rohrleitungen über den Vorlagen befinden sich Luft-hähnchen, an denen der Arbeiter das Vakuum prüft und beim Entleeren abstellt; unter den Vorlagen sind die Probehähne zum Entnehmen von Proben der Destillate angebracht. Am oberen Rande der Vorlagen befinden sich Schaugläser, an denen die

Füllung der Vorlage ersichtlich ist. Die Entleerungsöffnungen der beiden Wechselvorlagen sind durch T-Stücke und Hähne mit der gemeinsamen, über sämtliche Auffangegefäße hinwegführenden Zuleitung verbunden. Beide Wechselvorlagen stehen mit der Luftpumpe und der Atmosphäre in Verbindung. Beim Wechseln der Vorlagen werden zunächst die Hähne der vom Kühler in die leere Vorlage sowie der zur Vakuumpumpe führenden Leitungen geöffnet und darauf die entsprechenden Hähne der gefüllten Vorlage geschlossen. Man stellt sodann das Vakuum der letzteren ab und läßt den Inhalt in die Auffangegefäße ablaufen.

Die Auffangegefäße werden, um das Auskrystallisieren von Naphthalin und Anthracen zu verhindern, mittels Luftdrucks nach großen Lagerkesseln entleert, solange die betreffenden Öle noch warm und leichtflüssig sind. Diese Lagerkessel fassen 20–50 t Öl; sie sind behufs Anwärmung mit Dampfschlange versehen und müssen in einem abgelegenen, gegen Feuersgefahr geschützten, besonderen Gebäude

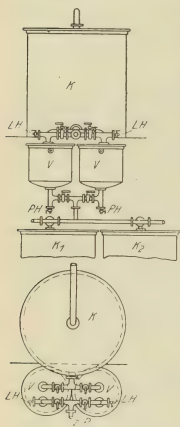


Abb. 231. Wechselvorlage nach SPILKER.
KK Kühler; LH Lufthahn;
V Vorlage; PH Probehahn;
KK₁ Auffangekessel.

untergebracht werden. Von hier aus findet dann die Verladung nach den Teerfabriken statt. Das mit dem Leichtöl übergegangene Gaswasser wird abgetrennt und der Ammoniakfabrik zugeführt.

Pechvorlagen. Auch das Pech wird einige Stunden nach beendeter Destillation mit einer Temperatur von etwa 350° in freistehende, geschlossene, früher meist kofferförmige Gefäße abgelassen, in denen es abkühlt, bis es ohne Gefahr in die Pechgruben oder in die Gießformen übergeführt werden kann. In Abb. 232 ist eine solche Anlage nach SPILKER wiedergegeben. Durch das Dunstrohr entweichen die sich aus dem heißen Pech entwickelnden Dämpfe. Sie werden unter den Siebboden eines mit Koks gefüllten Rieselturms geführt und durch herabrieselndes schweres Teeröl absorbiert.

Statt der kofferförmigen Kühlvorlage kann man auch einen

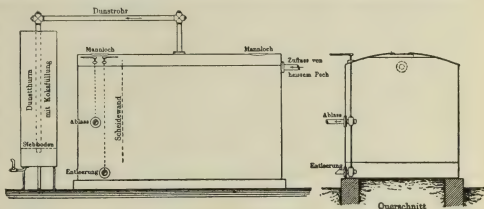


Abb. 232. Pechkühler.

gewöhnlichen Lagerkessel oder einen ausgedienten und adaptierten Dampfkessel benutzen, in dem man ein für gewisse Zwecke zu hartes Pech durch Zusatz von Öl u. s. w. unter Anwendung eines Rührwerks auf den gewünschten Schmelzpunkt einstellen („wiederbeleben“) kann. Diese Vermischung kann auch mittels Preßluft geschehen. In neuerer Zeit benutzt man nach dem Vorgang VAILLANTS (D. R. G. M. 255 799) für die Pechkühlung Wellrohre großer Dimensionen, welche infolge ihrer Elastizität der wechselnden Beanspruchung durch die hohen Temperaturdifferenzen besser nachgeben können, ohne daß ein Reißen von Blechen oder Abplatzen von Nieten zu befürchten wäre.

Entwässerungsvorrichtungen. Wie bei der direkten Verwendung von Roh-teer (s. oben), so zeigt sich auch beim Destillieren des Teeres das Gaswasser als ein höchst lästiger Begleiter. Man sucht deshalb in modernen Teerdestillationen das Wasser, soweit es sich nicht durch bloßes Abstehen in großen Behältern (ev. unter mäßigem Erwärmen) oder auch durch Zentrifugieren und andere mechanische Mittel (vgl. LUNGE, S. 387) entfernen läßt, in besonderen, mit Kolonnen versehenen Teerblasen, welche in kontinuierlicher Weise (s. Bd. III, 738) betrieben werden, vom Wasser und daneben auch von dem mit diesem übergehenden Leichtöl zu befreien. Eine solche Einrichtung, bei der eine Entwässerungsretorte für 3 periodisch betriebene „Fertigblasen“ von je 18 t Inhalt arbeitet, beschreibt RISPLER (*Ch. Ztg.* 1910, 261).

Man hat auch versucht, die Wärme der aus den Fertigblasen kommenden Dämpfe für die Vorwärmung bzw. Entwässerung des Rohteers nutzbar zu machen, indem man zwischen die betreffenden Blasen und ihre Wasserkühler Ölkühler einschaltete, welche von dem aus dem Hochbehälter kommenden Roh-teer, bevor er in die Entwässerungsblase gelangt, durchflossen werden. Doch ist dies bei leicht schäumenden Teeren nicht unbedenklich und kompliziert auch die Anlage. Bei gutartigen Teeren, wie es die Kokereiteere meist sind, dürfte immerhin eine solche Einrichtung von Vorteil sein. Eine besondere Einrichtung dieser Art, die an sich schon genügen soll, um den Teer zu entwässern, beschreibt RISPLER in *Ch. Ztg.* 1910, 281 ff., worauf hier nur hingewiesen werden soll.

Von weiteren Entwässerungsverfahren seien hier genannt: CHEM. FABRIK LINDENHOF, C. WEYL & CO., Mannheim, *D. R. P.* 217659; J. BILLWILLER, Durlach in Baden, *D. P. a. B.* 83105, „Abscheidung von Wasser und anderen Verunreinigungen aus Teer u. s. w.“; E. MÜNSTER, Leipzig, *D. R. P.* 231 222, „Verfahren zur Entwässerung von Teer, Erdöl u. dgl.“.

Der Destillationsbetrieb.

Ist eine besondere Entwässerungsvorrichtung oder Entwässerungsretorte, wie sie oben beschrieben wurde, nicht vorhanden, so muß man umso mehr darauf bedacht sein, wasserhaltigen Teer noch in der Blase selbst, vor dem Beginn der eigentlichen Destillation, möglichst von Wasser zu befreien. Denn abgesehen von der Gefahr, welche mit dem oft ganz unerwarteten Aufschäumen und Übersteigen solcher Teere verbunden ist, wird man beim Destillieren stark wasserhaltiger Teere so langsam und vorsichtig verfahren müssen, daß der Betrieb dadurch oft ungebührlich verzögert und gestört wird. Man beginnt daher schon während des Füllens der Blase, sobald die dem Feuer ausgesetzten Bleche — also bis über die Feuerzüge — mit Teer bedeckt sind, mit dem Anheizen, wobei sich das Wasser mit abnehmender Viscosität des Teeres oben abscheidet. Man füllt zunächst bis an den am oberen Rande des zylindrischen Teiles der Blase angebrachten Überlaufhahn, durch den das sich allmählich oben absetzende Wasser infolge der Ausdehnung des Teeres durch die steigende Wärme kontinuierlich abläuft. Ist dies beendet, so füllt man so lange vorsichtig nach, bis sich bei einigem Abwarten kein Wasser mehr zeigt.

Für das Verhalten des Teeres bei der Destillation — man spricht von gutartigen und tückischen Teeren — kommt es indessen nicht nur auf die Menge des in ihm enthaltenen Wassers an, sondern auch auf seine Verteilung, sowie auf die Menge und Art des freien Kohlenstoffs, der das Wasser und die sich entwickelnden Dampfbläschen festhält, insbesondere, wenn er in rußartiger Form auftritt. Solche Teere haben gewöhnlich ein mattes, „grießliches“ Aussehen; es ist ratsam, sie vor der Verarbeitung durch eine Probedestillation im Laboratorium auf ihr Verhalten zu untersuchen.

Eine besondere Beachtung verdient auch das Vorkommen von Ammoniumchlorid in solchen Teeren, welche aus salzhaltigen Kohlen gewonnen werden. Das Ammoniumchlorid bleibt beim Verdampfen des Wassers im Teer zurück und setzt sich in der heißen, dünnflüssigen Masse leicht auf dem Boden der Blase ab, wo es besonders gegen Ende der Destillation durch Überhitzung dissoziiert wird und Salzsäure abgespaltet, die die Blasen und Rohrwände stark angreift. Die Beseitigung dieses Salzes bezweckt das *Belg. Pat.* 242617 [1912] sowie das *D. R. P.* 287962 der RÜTGERSWERKE. Darnach sollen die Ammoniumsalze dem Teer vor der Destillation durch wässrige Lösungen entzogen oder in eine Form übergeführt werden, daß ihre Gewinnung bei der Destillation möglich ist.

Vor Beginn der Destillation muß man sich natürlich überzeugen, daß die Kühler nicht durch Naphthalin verstopft sind und das Sicherheitsventil gut funktioniert. Bei Beginn ist das Feuer unter den Blasen zu dämpfen, bis die Destillation in ruhigen Gang gekommen ist.

Wie bereits oben mehrfach erwähnt wurde, nimmt man gewöhnlich vier Fraktionen ab, die als Leichtöl, Mittelöl, Schweröl und Anthracenöl bezeichnet werden. Die Trennung durch Umstellen der Wechsellorlagen nach den betreffenden Auffangegefäßen erfolgt fast überall nach dem *spez. Gew.*, das mit dem Fortschreiten der Destillation, d. h. also mit dem Siedepunkt der übergehenden Öle ansteigt. Wie ebenfalls erwähnt wurde, liefert diese erste Spaltung keine scharf abgegrenzten Fraktionen, so daß in den Teerfabriken stets eine nochmalige Rektifikation der Öle stattfindet. So enthält das Leichtöl der ersten Spaltung bereits 20–40 % weit über

200° siedender Öle, die sich bis in die Schwerölfraction hinaufziehen. Die Reinheit bzw. Schärfe der Fraktionierung hängt im allgemeinen von der Schnelligkeit der Destillation, der Form der Blase, der Menge des vorhandenen oder in Dampfform zugeführten Wassers und wohl auch von dem vorhandenen Vakuum ab. Bei etwa 170° im Helm der Blase bzw. einem *spez. Gew.* von 0,95–0,98 der „Momentprobe“ ist sämtliches Wasser mit dem Leichtöl übergegangen, und man stellt jetzt auf Mittelöl um. Wasser und Öle scheiden sich leicht und werden nacheinander durch das Steigrohr, welches bis fast auf den Boden des Auffangegefäßes reicht, in die betreffenden Behälter abgedrückt. Das *spez. Gew.* dieses Leichtöls — als Ganzes — schwankt zwischen 0,910 und 0,950; es scheidet sich daher stets über dem Wasser ab.

Man kann nun ohne Gefahr das Feuer verstärken, während die Temperatur des Kühlwassers durch Drosseln des Zuflusses auf 50–60° gehalten wird. Das Mittelöl enthält nämlich die Hauptmenge des Phenols (*Kp* 180°) und des Naphthalins (*Kp* 218°), welches letztere sonst beim Erstarren (79°) die Kühlschlange verstopfen würde. Diese Gefahr liegt besonders dann vor, wenn die Hauptmengen des zuerst übergehenden Phenols, das eine große Lösungsfähigkeit für Naphthalin besitzt, bereits abdestilliert sind, also in der zweiten Hälfte dieser Fraktion, in der das Naphthalin vorzugsweise übergeht.

Man stellt auf Schweröl um, sobald eine Momentprobe das *spez. Gew.* von 1,03–1,04 zeigt, bzw. das Thermometer auf 230–240° gestiegen ist. Eine bestimmte Grenze läßt sich nicht angeben; sie wird sich nach der Natur des Teeres und der Art des Betriebs richten müssen bzw. nach den für die Verwendung oder Weiterverarbeitung dieser Fraktion maßgebenden Gesichtspunkten. So enthält auch das Schweröl, wenigstens in seiner ersten Hälfte, noch reichliche Mengen saurer Öle (Kresole, Xylenole u. s. w.) und brauchbaren Naphthalins. Es wird also darauf ankommen, wie weit man diese Öle — und auch die letzten Anteile des Naphthalins und seiner Homologen — noch gewinnen bzw. in der Mittelölfraction mitverarbeiten will, was im allgemeinen von der Marktlage abhängt.

Die Umstellung auf Anthracenöl findet statt, sobald sich in einer erkalteten Momentprobe des Destillats feste Ausscheidungen von Anthracen zeigen, also etwa bei einem *spez. Gew.* von 1,105, entsprechend einer Temperatur von 270–275°. Die Beendigung der Destillation findet statt, wenn das Pech den gewünschten Schmelzpunkt erreicht hat, was von seinem Gehalt an freiem Kohlenstoff abhängt. Da man eine Pechprobe während der Destillation nicht entnehmen kann, so ist man hierbei auf die Erfahrung und das Geschick des Destillateurs angewiesen, bzw. auf das *spez. Gew.* der zuletzt übergehenden Öle. Bei normalen, nicht zu kohlenstoffreichen Teeren ist das Pech bei einem *spez. Gew.* der Momentprobe von 1,10 noch mittelweich, von 1,14 schon hart. Auch die Menge der abdestillierten Öle gibt einen Anhalt für die Pechhärte. Bei noch unbekannten Teeren wird man den Endpunkt der Destillation und ebenso auch die Grenzen der einzelnen Fraktionen durch eine Probedestillation im Laboratorium feststellen.

Folgende kleine Tabelle enthält eine Zusammenstellung der üblichen Fraktionsgrenzen nach dem *spez. Gew.* und der Temperatur, sowie der durchschnittlichen *spez. Gew.* und Mengen der einzelnen Fraktionen:

	Ungefähre Grenzen		Durchschnittl. <i>spez. Gew.</i>	Ungefähre Menge der Destillate
	des <i>spez. Gew.</i>	der Temperatur		
Wasser	—	—	—	4–5 %
Leichtöl	0,95–0,98	170–180°	0,910–0,950	2–4 %
Mittelöl	1,03–1,04	240–245°	1,010–1,020	10–12 %
Schweröl	1,105	270–275°	1,035–1,040	8–10 %
Anthracenöl	1,12–1,14	300–340°	1,085–1,090	18–25 %
Pech	—	—	etwa 1,3	50–60 %

Geht man mit der Destillation zu weit, so finden leicht pyrogene Zersetzungen sowohl der Öldämpfe im oberen Teile der Blase als auch der Öle und des Peches an den Heizflächen statt, trotz Anwendung von Vakuum und Wasserdampf. Das Pech wird dann koksartig und blasig, und die Destillate nehmen einen schleimigen Charakter an, der das Auskrystallisieren des Anthracens beeinträchtigt. Aus diesen Gründen und zur Schonung der Blase muß man die Feuerung bereits dämpfen bzw. unterbrechen, sobald etwa die Hälfte des Anthracenöls überdestilliert ist. Die durch den Wasserdampf zugeführte Wärme genügt dann zur Beendigung der Destillation, insbesondere bei Vakuum.

Bei dem Anlassen des Dampfes bei Beginn der letzten Fraktion hat man dafür zu sorgen, daß er sich nicht in den kalten Leitungen kondensiert, und daß etwa vorhandenes Wasser vorher aus den Leitungen abfließen kann, da es sonst leicht zu Explosionen Veranlassung gibt. Eine besondere Überhitzung des Dampfes ist nicht nötig.

Was die Anwendung des Vakuums betrifft, so geht man bei stehenden Blasen kaum über 5–600 mm Unterdruck, zumal da, wo man mit den viel Dampf verbrauchenden Exhaustoren arbeitet. Es ist auch bei der großen Anzahl von Hähnen und Rohrverbindungen selbst bei Anwendung von Luftpumpen schwer möglich, ein höheres Vakuum aufrechtzuerhalten. Bei liegenden Blasen und bei Fortfall der Wechselvorlagen kann man hingegen ein viel besseres Vakuum anwenden, was sich nach jeder Richtung als vorteilhaft erwiesen hat. So soll in der oben erwähnten Röhrenblase der CHEM. FABRIK WEYL, Mannheim, nach den Angaben der Patentschrift, fast Luftleere erreicht und die Öltemperatur bei Schluß der Destillation auf 270–280° herabgedrückt werden, während sie sonst gegen 400° beträgt. Es liegt auf der Hand, daß hierdurch die Zeit der Destillation wie auch der nötigen Abkühlung des Peches vor dem Ablassen und Gießen stark abgekürzt und die Qualität des Peches wie auch der Destillate wesentlich verbessert werden muß.

Man muß das Pech möglichst bald nach Beendigung der Destillation ablassen, solange es noch dünnflüssig genug ist, um vollständig abzulaufen. Andernfalls bilden sich leicht Krusten am Boden der Blase, die infolge der Hitze des Mauerwerks verkoken und ein häufigeres Reinigen der Blase durch Heraushauen nötig machen. Ein Festfrieren des im Ablaßstutzen stehenden Peches verhindert man durch Überfangen desselben mit einem Blechkasten, der vor dem Ablassen mit heißer Asche u. s. w. gefüllt wird.

Wenn die Temperatur des Peches in den Pechkühlern auf etwa 130–120° gesunken ist, so daß es keine übelriechenden und feuergefährlichen Dämpfe mehr ausstoßen kann, wird es in flache ausgemauerte Gruben („Pechsümpfe“) abgelassen, in denen es erstarrt. Da das Heraushauen des festen Peches behufs Verladung eine kostspielige und lästige Arbeit ist und auch viel Grus (Abfall) ergibt, so ist man seit längerer Zeit dazu übergegangen, das Pech in Formen zu gießen, sei es als zylindrische, etwas konisch gestaltete Blöcke, die sich durch Öffnen der 2teiligen Formen leicht daraus entfernen lassen, sei es als flache Tafeln, die sich vor dem Verladen durch leichte Hammerschläge zertrümmern lassen. Boden und Wände der Pechgruben, ebenso wie die Gießformen, werden vor dem Einlaufen des Peches mit dünner Kalkmilch ausgestrichen, um das Ablösen des Peches zu erleichtern.

Eine besondere Einrichtung, um das Ablassen, Kühlen, Zerkleinern und Verladen des Peches in einer einzigen, möglichst wenig Handarbeit erfordernden Operation zu vereinigen, ist der CHEM. FABRIK LINDENHOF unter D. R. P. 217 427 geschützt worden (LUNGE, S. 465). Das Pech wird zunächst in eine druckfeste Vorlage abgelassen

und von dort mit der Luft in einen Hochbehälter gedrückt, aus dem es in eine Anzahl flacher Pfannen fließt. Die Pfannen sind kippar eingerichtet, so daß ihr Inhalt nach dem Erstarren und Zertrümmern in die darunterstehenden Bahnwagen gestürzt werden kann.

B. Die kontinuierliche Teerdestillation.

Zahlreich sind die Versuche, die Teerdestillation kontinuierlich zu gestalten; doch haben diese Verfahren bisher nur in kleineren Betrieben (Gasanstalten, Dachpappenfabriken) Eingang gefunden. Immerhin ist dieses Problem von großem technischen und wirtschaftlichen Belang. Nach SPILKER und WEISSGERBER (a. a. O., S. 818) liegen die Gründe für das geringe Interesse, welches diese Verfahren bisher in der Industrie gefunden haben, darin, daß die kontinuierliche Destillation nur eine zweifelhafte Gewähr dafür bietet, daß die einzelnen Fraktionen gleichmäßig genug ausfallen, um den weiteren Gang der Aufarbeitung nicht empfindlich zu stören, ferner, daß die Neigung des hocherhitzten Teeres zur Koksbildung die Anwendung schwer zugänglicher Rohrsysteme, Ventile und Hähne verbietet, und daß die neuere Entwicklung der Vakuumdestillation bei gleichzeitiger Einfachheit der Apparatur so bedeutende Vorteile bietet, daß diese durch die Kontinuitätlichkeit des Prozesses nicht aufgewogen werden können.

Behufs Umbildung des periodischen Verfahrens in ein kontinuierliches lag es technisch wohl am nächsten, die übliche große Destillationsblase, in welcher ein bestimmtes Teerquantum in einem Zuge bis auf Pech abgetrieben wird, in mehrere kleinere, kaskadenartig aufgestellte, stehende oder liegende Kessel zu unterteilen, u. zw. in so viele, als man Fraktionen erhalten wollte. Der rohe, durch Absteigen in den Gruben oder Lagerbehältern schon möglichst entwässerte Teer fließt hierbei aus einem Hochbehälter durch einen Zuflußregler zunächst durch eine Entwässerungsblase, um dann die Teilblasen nacheinander zu passieren. Die Größe der Teilblasen bzw. ihre Heizfläche muß so bemessen sein, daß während des Teerdurchfließens gerade die gewünschte Fraktion abdestilliert. Die Teilblasen können einzeln geheizt werden oder auch so, daß sie von den Feuergasen einer gemeinsamen Heizung im Gegenstrom zu dem Wege des Teeres bespült werden. Aus der letzten, der Anthracenblase, fließt dann das fertige Pech kontinuierlich in ein Kühlgefäß ab, welches seinerseits für die Vorwärmung des aus dem Hochbehälter kommenden Rohteers nutzbar gemacht werden kann.

Einen derartigen Apparat baut unter anderem HEINRICH HIRZEL, Leipzig-Plagwitz (*D. R. P.* 99370 und Zusätze, 112451, 114490, 115921 und 172224). Das System (Abb. 233) soll besonders zur Herstellung von „präpariertem Teer“ für Dachpappenfabriken geeignet sein, jedoch auch bis auf Hartpech arbeiten können, u. zw. bei täglichem Durchsatz von 10–15 t (vgl. auch *J. G.* 1916, 276/77).

Die Konstruktion von OPITZ & KLOTZ, Leipzig, ist in Abb. 234 schematisch dargestellt. Die starke schwarze Linie darin bezeichnet den Weg des Teeres, die Zahlen bei den einzelnen Apparaten geben die Temperaturverhältnisse in ihnen wieder. Jede Teilblase hat natürlich ihren eigenen Kühler nebst Vorlagen. Eine Anwendung von Vakuum findet hier nicht statt, obwohl solche möglich wäre, dafür aber meist überall die von Wasserdampf, wodurch ebenfalls eine starke Herabsetzung der Destillationstemperaturen ohne die durch ein Vakuum bedingte Komplikation der Apparatur und des Betriebs erreicht werden kann.

Eine Zwischenstufe zwischen diesen Mehrkesselsystemen und den im folgenden zu besprechenden Rohrerhitzersystemen bildet die von J. ARTMANN getroffene Anord-

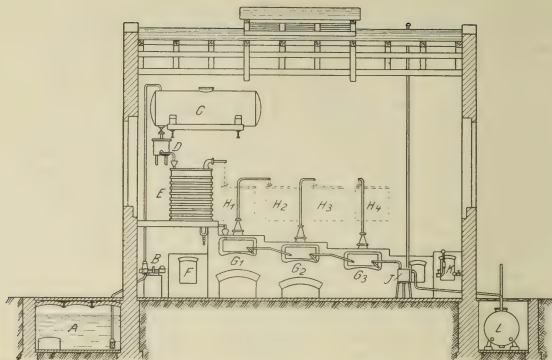


Abb. 233. Kontinuierlicher Teerdestillationsapparat von H. HIRZEL, G. M. B. H., Leipzig-Plagwitz.

Aus der Rohteergrube *A* wird der Teer durch die Pumpe *B* nach dem Behälter *C* geschafft, fließt durch das Reguliergefäß *D* nach dem mit Dampf geheizten Entwässerungsapparat *E* und von da in die Destillierblasen *G*₁–*G*₃, die mit den Kühlern *H*₁–*H*₄ verbunden sind. In jeder dieser Blasen wird eine bestimmte Ölfraktion abgegeben (*G*₁ Leichtöl, *G*₃ Anthracenöl). Aus *G*₃ fließt der von den Ölen befreite Teer in den Pechtopf *J* und von da kontinuierlich in den Pechbehälter *L*. *K* ist ein Dampfüberhitzer zur Erzeugung des in die Blasen *G*₁–*G*₃ zur Unterstützung der Destillation einzuleitenden Dampfes.

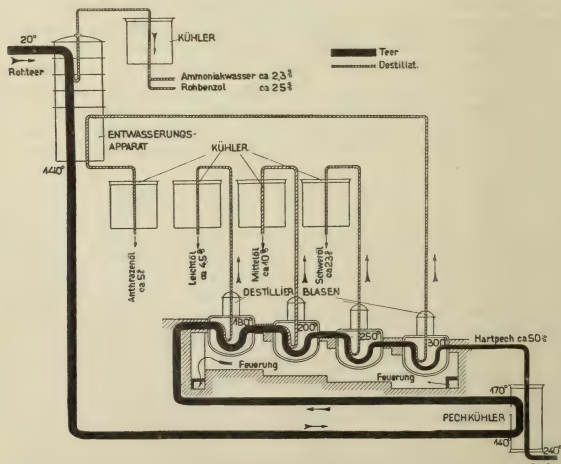


Abb. 234. Schema der kontinuierlichen Teerdestillation von OPITZ & KLOTZ, Leipzig.

nung (*D. R. P.* 233 233 [1910], s. auch LUNGE, S. 479). Der entwässerte Teer passiert hierbei eine Rohrschlange, welche durch die Abgase von 2 hintereinandergeschalteten Teilkesseln beheizt wird, in denen Mittelöl und Schweröl abgetrieben werden. Für Anthracenöl ist eine besondere liegende Blase, in der auch direkter Dampf zugeführt wird, vorgesehen. ARTMANN fußt bei dieser Anordnung auf der bekannten Beobachtung, daß nach dem Abdestillieren der leichten Öle dem Teer eine sehr große Wärmemenge zugeführt werden muß, um die Destillation in ungestörtem Gange zu erhalten. Die Vorwärmung und Entwässerung des Teers geschieht in den Kühlern der 3 Blasen, welche der Teer vor dem Eintritt in die Rohrschlange passiert. Das aus der letzten Blase kontinuierlich abfließende Pech soll von durchaus guter und stets gleichmäßiger Beschaffenheit sein.

Wir wenden uns nun zu den reinen Rohrerhitzersystemen, deren Anfänge schon weiter zurückliegen.

Bahnbrechend in dieser Richtung war der Engländer LENNARD (*D. R. P.* 50152 [1889] und 73116 [1891]). Sein System, das nach O. LOEW-BEER (*Z. angew. Ch.* 1905, 8) in England und auch in einer großen westfälischen Teerdestillation recht gute Erfolge erzielt haben soll, beruht auf der Anwendung einer sehr langen, ständig geheizten Rohrschlange, in welcher der Teer durch Passieren mehrerer Kondensat-kühler und ev. eines Skrubbers in entwässertem und entöltem (d. h. von Leichtöl befreitem) Zustande unter entsprechendem Druck auf etwa 300° erhitzt wird. Beim Verlassen der Rohrschlange trifft der Teer auf einen Strom überhitzten Dampfes, wodurch er sofort bis auf Pech abgetrieben wird. Die entwickelten Dämpfe, die also sämtliche verdampfenden Öle (außer dem bereits mit dem Wasser abdestillierten Leichtöl) enthalten, werden nunmehr in hintereinandergeschalteten Kühlern, die zugleich als Vorwärmer für den Rohteer dienen, fraktioniert kondensiert; die etwa noch mitkommenden leichten Öle werden durch einen Wasserkühler niedergeschlagen. Das ganze Destillationssystem steht unter einem Vakuum von etwa 550 mm. Die Erhitzung der in 2 Windungen übereinanderliegenden Schlange geschieht durch Ölbrenner oder Generatoren, wodurch eine gute Regulierung der Temperatur ermöglicht wird.

Zur Bedienung dieser immerhin ziemlich kompliziert erscheinenden Einrichtung, die in mehreren Fabriken Jahre hindurch in Betrieb gewesen sein soll, ist nur ein Mann erforderlich. Die Leistungsfähigkeit einer solchen Einrichtung beträgt gewöhnlich 100–150 t pro Tag; unter 5000 t jährlich soll der Betrieb nicht mehr rentabel sein. Neuerdings soll auch die Wärme des abfließenden Peches noch zum Vorwärmen des Teeres nutzbar gemacht worden sein.

Auf demselben Prinzip beruht im allgemeinen das von WALTER KOEHNE in Lübeck stammende, jetzt von JULIUS PINTSCH A.-G. in Fürstenwalde übernommene unter Nr. 238 013 patentierte Verfahren (Abb. 235), welches in der kurzen Zeit seit seiner Einführung durch obige Firma bereits in 12 Fabriken bzw. Gasanstalten Aufnahme gefunden hat und zur vollen Zufriedenheit der Besitzer arbeiten soll. Allerdings handelt es sich hierbei nur um kleinere Anlagen von 100–1000 kg Durchsatz pro Stunde; doch geht die Leistung eines Aggregats auch bis zu 2000 kg stündlich, also etwa 15 000 t pro Jahr. Eine Broschüre der Firma enthält folgende Angaben:

Eine Pumpe *B* (Abb. 235) entnimmt den Teer der Teergrube *M* oder einer Betriebsleitung des Werkes und bringt ihn auf Druck von 10–15 *Atm.*, bei dickflüssigen Teeren bis auf 25 *Atm.* Mit diesem Druck durchfließt er die Schlange des Teererhitzers *A* und gelangt dann in die Spritzblase *C*. Hier durchströmt er eine Düse, wobei er entspannt wird. Durch die plötzliche Entspannung wird soviel latente Wärme frei, daß alle flüchtigen Bestandteile bis auf das Pech verdampfen. Letzteres

wird durch Prallbleche in der Blase zurückgehalten und fließt in die Pechtöpfe *K* ab. Die Dämpfe strömen durch den Kühler *D* in den Kühler *G*; in ersterem werden Mittel- und Schweröl abgeschieden, um in die Vorlagen *E* abzufließen, während im Kühler *G* Leichtöl und Ammoniakwasser niedergeschlagen werden. Im Gefäß *H* trennen sich Leichtöl und Ammoniakwasser infolge ihrer verschiedenen *spez. Gew.* und laufen gesondert in die Gefäße *N* bzw. *O* ab. Am Ausgang des Leichtölkühlers ist die Pumpe oder der Strahlexhauster *J* angeschlossen, welcher die Kühler und die Spritzblase unter Vakuum hält. Die Innenseite der Rohrschlange wird überall dauernd vom Teer bespült, während die alten Teerblasen (für unterbrochenen Betrieb) am Schlusse der Destillation Pech enthalten, welches naturgemäß infolge seines höheren Kohlenstoffgehalts mehr zum Verkoken neigt als der Teer. Der Druck in der Schlange ist so hoch, daß sich nur wenig Dämpfe in der Schlange entwickeln, und die Geschwindigkeit des Teeres in der Schlange ist so groß, daß sich

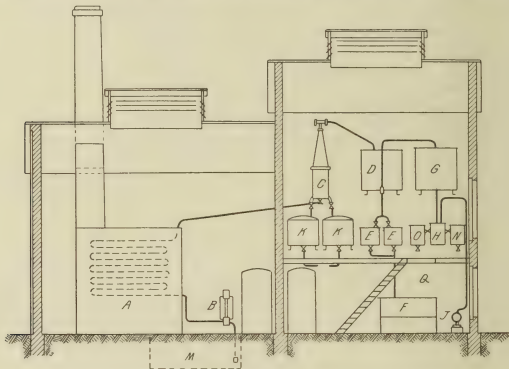


Abb. 235.

Teerdestillationsanlage nach D. R. P. 238 013 von J. PINTSCH A.-G., Berlin.

Dampf-, Gasblasen und fester Kohlenstoff bzw. Koksteilchen nicht ansetzen können. Der Wärmeübergang wird also nicht durch Gasblasen oder feste Teile behindert.

Der Teererhitzer erhält gewöhnlich eine Rostfeuerung für Steinkohle oder Koks, kann jedoch auch für Gasfeuerung eingerichtet werden. Die Spritzdüse ist so ausgebildet, daß sie unabhängig von der jeweiligen Durchsatzleistung der Anlage den Druck des Teeres selbsttätig auf gleicher Höhe erhält. Bei sehr hohem Wassergehalt des Teeres wird die Leistung der Anlage entsprechend geringer. Wenn in diesem Falle die Temperatur im Teererhitzer nicht mehr hoch genug gesteigert werden kann, um Pech von gewünschter Härte zu erzeugen, so muß eine Entwässerung des Teeres vorhergehen, die in derselben Apparatur durchgeführt werden kann. Bei größeren, aus mehreren Aggregaten bestehenden Anlagen kann eines derselben ständig als Entwässerer arbeiten. Die Teererhitzerschlange ist weitgehend unterteilt, die Verbindungsstellen liegen außerhalb des Heizraums, so daß ein schadhafes Rohrstück in kurzer Zeit ausgewechselt werden kann. Daher betragen die Reparaturkosten bei diesen Anlagen nur 4–7 Pf. pro *t* verarbeiteten Teeres, während sie nach RISPLER bei großen Blasenanlagen auf 22–24 Pf. steigen. Der Verbrauch an Steinkohle beträgt bei 1000 *kg* stündlichem Teerdurchsatz nur 5–6% der verarbeiteten Teermenge, der Verbrauch an Kühlwasser rund 2 *cbm* pro *t*, bei einem Wassergehalt des Teeres von 3%. Der Kraftbedarf stellt sich bei diesem Teerdurchsatz auf 3,5 *PS*. Man kann das Schweröl und das Anthracenöl auch gesondert auffangen.

ELVERS, Wandsbeck bei Hamburg, berichtet in Nr. 11 des *J. G.* vom 17. März 1917 über eine in der dortigen Gasanstalt seit 2 Jahren betriebene Anlage dieses Systems, welche 300 *kg* Teer stündlich verarbeitet. Er will damit nur die besten Erfahrungen gemacht haben; insbesondere stellt er folgende Vorzüge gegenüber dem Betrieb von Großblasen (diskontinuierlich) fest:

1. Aufschäumen und Überkochen des Teeres ist ausgeschlossen.
2. Wärmeverluste, die durch das Abkühlen der Teerblase und ihrer Einmauerung bei jeder Füllung eintreten, kommen ganz in Fortfall.
3. Die Bedienung der Anlage ist wesentlich einfacher.
4. Die Kosten der Destillation sind infolge Fortfalls des Koksansatzes und der Betriebspausen sowie infolge besserer Ausnutzung des Brennmaterials niedriger.
5. Es fallen jeweilig immer nur kleine Mengen von Destillaten und Pech an, deren Beförderung keine Schwierigkeiten macht.
6. Die außerordentlich unangenehmen Pechdämpfe machen sich beim Ablassen des Peches infolge der Kleinheit der Mengen kaum bemerkbar.

ELVERS stellt auch eine Rentabilitätsberechnung auf. Bei einem Einstandspreis von 4 M. für 100 *kg* Teer (Kammerofenteer), einem Anschaffungspreis der Anlage von rund 22000 M. einschließlich

Gebäude und der Pechgefäße, $12\frac{1}{2}\%$ Abschreibung, $12\frac{1}{2}\%$ Unterhaltungskosten und 5% Verzinsung, andererseits bei einem Erlös von 15 M. für 100 kg Leichtöl und je 5 M. für 100 kg Mittelöl und Pech ergibt sich bei der beschriebenen kleinen Anlage ein jährlicher Überschuß von rund 10000 M. Diese Zahlen haben natürlich nur einen Vergleichswert. Bemerkenswert ist, daß diese Anlage, die nach Angabe der Firma 300 kg stündlich, also bestenfalls 7200 kg täglich leisten sollte, in Wirklichkeit annähernd 10000 kg geleistet hat.

So einfach der Betrieb darnach erscheint, so dürfte doch die Schärfe der Fraktionierung bei diesem System der fraktionierten Kondensation noch mehr zu wünschen übrig lassen, als bei dem vorher betrachteten kontinuierlichen System mit unterteilten Kesseln. Bestimmte Angaben aus der Praxis liegen in dieser Hinsicht nicht vor.

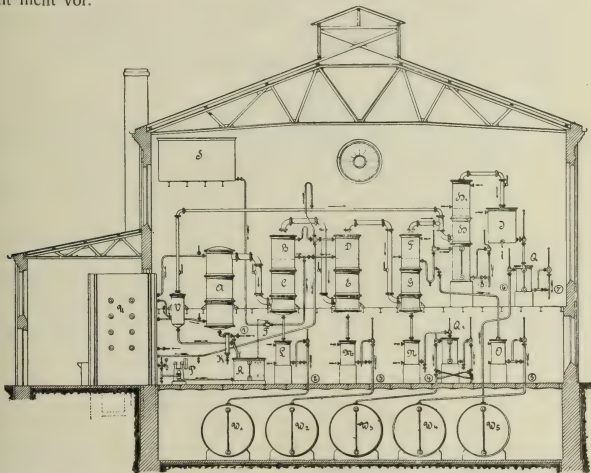


Abb. 236. Teerdestillationsanlage System KUBIERSCHKY von C. H. BORRMANN, Essen.

Nach ähnlichem Prinzip arbeitet die Teerdestillationsanlage von C. H. BORRMANN Essen-Ruhr, System KUBIERSCHKY (*J. G.* 1914, 1037 und *Z. angew. Ch.* 1919, 151). Eine solche ist in Abb. 236 (*Z. angew. Ch.* 1919, 152 ff.) dargestellt.

Die Erhitzung des Teeres findet in einem Rohrsystem des Teererhitzers *U* durch Koks- oder Gasheizung statt, u. zw. außerhalb des Destillierraums, so daß in diesem selbst überhaupt keine Feuerung vorhanden und damit jede Gefahr ausgeschlossen ist. Es werden stets nur wenige l Teer auf einmal erhitzt, und auch diese nur einige Minuten, während sie das Heizsystem in dünnem Strahle rasch durchfließen. In einer anschließenden Destillierkolonne *A* werden darauf alle verdampfbaren Anteile durch überhitzten Dampf bei einer Temperatur von etwa 315° nach KUBIERSCHKYschem Prinzip (s. Bd. IV, 672) abdestilliert, so daß nur Pech von beliebig einstellbarer Härte übrigbleibt. Letzteres fließt bei *I* durch einen Pechkühler in stetigem Strahle frei aus und wird in Pechformen aufgefangen. Jede Gefahr oder auch nur Belästigung der Umgebung fällt dabei fort. Die abdestillierten Öldämpfe werden in den widerstandslosen Kolonnenapparaten *C, E, G, H* fraktioniert kondensiert, so daß die einzelnen Fraktionen in scharfer Trennung wasserfrei abfließen, u. zw. werden bei 2 Anthracenöl, bei 3 Schweröl, bei 4 und 5 Mittelöl, bei 6 Leichtöl und bei 7 Ammoniakwasser stetig aufgefangen. Das Ammoniakwasser wird unverdünnt erhalten, so wie es im Teer vorhanden ist; das Leichtöl enthält bis zu 90% Benzol. Infolge der kurzen Erhitzungsdauer und der verhältnismäßig niedrigen Destillationstemperatur findet keinerlei Zersetzung der schwersiedenden Öle statt, so daß die Ausbeute an letzteren ganz erheblich steigt. Nach einmaliger Einstellung ist eine Bedienung, abgesehen von der Überwachung, kaum noch erforderlich. Die Anlage arbeitet unter atmosphärischem

Druck; Luftpumpen sind nicht nötig. Pech und alle Destillate laufen frei aus. Alle Abläufe sind sichtbar und derart geschützt, daß keine übelriechenden oder brennbaren Dämpfe austreten können. Der Wärmeverbrauch ist sehr gering; auf 100 *kg* Teer werden etwa 15 *kg* Dampf von geringer Spannung benötigt. Die Überhitzung des Dampfes erfolgt mit im Teererhitzer *U*. Hiernach ausgeführte Anlagen sollen sich seit Jahren in ungestörtem Betrieb befinden. Mit einer derselben wurde z. B. aus Steinkohlenteeren verschiedener Herkunft ein Hartpech von 120° Erweichungspunkt dauernd erzeugt, eine Leistung, bei welcher jede Destillierblase in kürzester Frist zerstört worden wäre. Die Anlagen werden in verschiedenen Größen für Stundenleistungen von 500–2500 *kg* in einem Apparat unter Zerlegung der Destillate in beliebig viele Fraktionen gebaut.

In ganz anderer, technisch interessanter und geistvoller Weise sucht F. RASCHIG, Ludwigshafen a. Rh. (*D. R. P.* 260060 [1912]), das Problem der kontinuierlichen Teerdestillation zu lösen. Aus einer Broschüre der „WALTHER FELD, GASABTEILUNG G. m. b. H.“, Linz a. Rh., welche das ausschließliche Recht zum Bau dieser Anlagen erworben hat, entnehmen wir das folgende.

Prinzip und Anordnung des Verfahrens gehen aus der schematischen Zeichnung (Abb. 237) hervor.

Der eigentliche Destillationsvorgang vollzieht sich in den 3 rechteckigen Destillationspfannen 8, 12 und 16. Sie bestehen aus je einem gußeisernen Untersatz und einem gußeisernen, gewölbten Deckel. Im Untersatz sind eine Anzahl Kammern (s. Skizze oben links) angeordnet, die durch auf dem Boden der Pfanne angelegene, wechselständige Rippen gebildet werden. Zwischen diesen Rippen liegt eine Heizschlange. Die zu destillierende Flüssigkeit tritt bei *a* in die Destillationspfanne ein und bei *b* aus, der Heizdampf bei *c* ein und bei *d* aus. Während die beiden Pfannen 8 und 12 durch indirekten Dampf (von 8–12 *Atm.*) geheizt werden, erfolgt die Beheizung der Pfanne 16 mittels Wassers, das bis auf 300° überhitzt ist. Die erste Pfanne steht unter Atmosphärendruck, die zweite und dritte unter hohem Vakuum.

Die dem Schema zugrunde gelegten maßstäblichen Verhältnisse entsprechen der in der RASCHIGschen chemischen Fabrik in Ludwigshafen schon seit mehreren Jahren in Betrieb befindlichen Destillationsanlage, in welcher täglich 30 *t* Rohteer verarbeitet werden, ohne daß die Leistungsfähigkeit der Anlage voll ausgenutzt wäre. Die Arbeitsweise ist folgende: Der Teer wird aus dem Teerbehälter 1 durch die Pumpe 2 mittels Leitung 3 nach Hochbehälter 4 gepumpt. Aus diesem fließt der Teer durch das Rohr 5 nach dem Gegenstromvorwärmer 6, welcher durch das aus der Pfanne 16 durch Leitung 17 abfließende Pech geheizt wird. Der Teer tritt mit einer Temperatur von etwa 100° aus dem Vorwärmer 6 und fließt durch die Leitung 7 nach der ersten Pfanne 8. Hier wird das im Teer enthaltene Ammoniakwasser und das Benzol einschließlich der anderen leichten Öle vollständig verdampft. Die Menge dieses Destillats aus Wasser und Leichtölen schwankt mit dem Wassergehalt des Teeres und beträgt in der Regel 5% des Teers. Der Teer wird beim Durchfließen dieser Pfanne auf 140–170° erhitzt. Der von Wasser und Leichtölen befreite Teer fließt aus der Pfanne 8 durch das Fallrohr 9 nach dem Ausgleichgefäß 10 ab, in welches das Saugrohr 11 der zweiten Pfanne 12 eintaucht. Je nach dem Unterdruck, der in Pfanne 12 herrscht, steigt der Flüssigkeitsstand im Rohr 10, dessen Höhe etwa 8 *m* beträgt. Sobald der Flüssigkeitsstand die der Saugwirkung der Pfanne 12 entsprechende Höhe erreicht hat, saugt diese Pfanne automatisch die Flüssigkeit aus 10 mittels des Saugrohrs 11 ein. Eine Änderung der Saugwirkung wird automatisch durch eine Änderung des Flüssigkeitsstandes in 10 ausgeglichen.

In der Pfanne 12 ist die Temperatur dieselbe wie in Pfanne 8, d. h. entsprechend dem Druck des Heizdampfes von 140–170°. Da diese Pfanne unter Vakuum steht, so verdampfen in ihr alle Teerbestandteile bis zum *Kp* 200–230°. Der 140–170° heiße Teer fließt dann durch das Ablaufrohr 13 nach dem Ausgleichgefäß 14 und weiter nach der Pfanne 16. Auch in 14 stellt sich der Flüssigkeitsstand automatisch so ein, daß ein stetiges Zufließen von Teer aus 14 durch die Saugleitung 15 nach Pfanne 16 stattfindet. Während in den Pfannen 8 und 12 annähernd die gleiche Temperatur von 140–170° herrscht, und während die Verdampfung höher siedender Teerbestandteile in Pfanne 12 (im Gegensatz zu Pfanne 8) lediglich durch den verminderten Druck erfolgt, ist in Pfanne 16 die Temperatur wesentlich höher als in den beiden Vorpfannen. Sie wird durch auf 300° überhitztes Wasser auf etwa 280° gebracht, welches beständig aus dem Ofen 43 durch die Leitung 44 hochsteigt und in gekühltem Zustande durch die Leitung 45 nach dem Ofen 43 zurückfließt. Dieser Vorgang erfolgt in einer vollständig geschlossenen Rohrleitung, welche oben mit Manometer und Thermometeranzeiger versehen ist. Infolge der hohen Temperatur und des hohen Unterdrucks destillieren in 16 alle Teerbestandteile von etwa 220–330° *Kp* ab. Es bleibt nur Pech zurück, dessen Erweichungspunkt je nach der in Pfanne 16 eingestellten Temperatur verändert werden kann. Das heiße Pech fließt durch Rohr 17 nach dem Gegenstromvorwärmer 6 ab und dient hier zur Vorwärmung des aus 4 kommenden kalten Rohteers. Das Pech kühlt sich dabei auf 120–150° ab und läuft kontinuierlich durch das Rohr 18 nach dem Pechgießbehälter 19. Nach dem Erstarren wird das Pech in üblicher Weise zerschlagen und verladen oder vorher in Formen gegossen.

Soll nur entwässertes und von leichten Ölen befreiter Teer, Dachpappeenteer, Stahlwerksteer, Heizteer, Straßenbauteer u. s. w. hergestellt werden, so stellt man die Heizung des Ofens 43 ab. Der Teer aus Pfanne 12 läuft dann unverändert durch Pfanne 16 und tritt bei 18 aus. Natürlich kann bei dauernder Arbeit auf solch entölte Teere die Anlage viel einfacher und billiger gestaltet werden, indem dann der Ofen und Pfanne 16 (ev. wohl auch Pfanne 12) nebst Zubehör weggelassen.

Das Auffangen der Destillate aus den Vakuumpfannen geschieht in der Weise, daß man die Dämpfe in hochsiedenden Kühlschlangen kondensiert und dann durch die Abfallrohre von 10 *m* Länge, in denen sich eine Flüssigkeitssäule, die dem Luftdruck das Gleichgewicht hält, einstellt, frei auslaufen

läßt. So werden die Dämpfe von Schweröl und Anthracenöl (Kp 230–350°), die aus Pfanne 16 entweichen, nach der Kühlschlange 36 geführt; das Kondensat davon fließt aus dieser durch Rohr 37 mit dem Tauchtopf 38 durch Trichter 39 nach Reservoir 40. Und ebenso gehen die aus Pfanne 12 entweichenden Dämpfe von Mittelöl (Kp 160–230°) nach der Kühlschlange 29 und durch Rohr 30, 31 und 32 nach Reservoir 33. Die Luftpumpe, welche das Vakuum in den Pfannen 12 und 16 herstellt, kann sich an beliebiger Stelle des Gebäudes befinden. Sie ist mit 42 angedeutet, und die Vakuumleitung 41 geht von ihr aus zu den beiden Kühlern 29 und 36, wo sie an den Flüssigkeitsauslauf angeschlossen ist.

Das Destillat aus Pfanne 8, das aus Ammoniakwasser und Leichtöl besteht, geht durch Rohr 20 um Kühler 21 und läuft dann durch Rohr 22 zum Scheidtopf 23. Aus diesem fließt auf der einen Seite das Leichtöl durch 25 ab nach dem Reservoir 26; auf der andern Seite läuft etwas tiefer aus 24 das schwerere Ammoniakwasser in einen hier nicht gezeichneten Behälter.

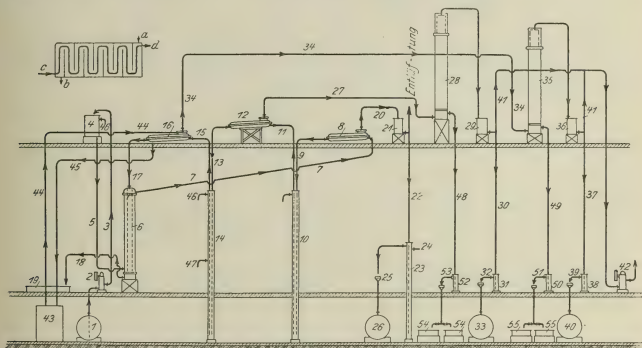


Abb. 237.

Schema der RASCHIGschen kontinuierlichen Teerdestillation von WALTHER FELD G. M. B. H., Linz a. Rh.

- | | |
|---|--|
| 1 Teerbehälter. | 29 Kühler für zweites Produkt (Carbolöl). |
| 2 Teerpumpe. | 30 Abfallrohr für zweites Produkt. |
| 3 Teersteigleitung. | 31 Überlaufkopf für zweites Produkt. |
| 4 Teerhochbehälter. | 32 Ablaufrohr für zweites Produkt. |
| 5 Teerleitung. | 33 Behälter für zweites Produkt. |
| 6 Gegenstromkühler. | 34 Dampfrohr für drittes Produkt. |
| 7 Heißteerleitung. | 35 Kolonne für drittes Produkt (Schweröl und Anthracenöl). |
| 8 Erster Verdampfer. | 36 Kühler für drittes Produkt (Schweröl). |
| 9 Ablauf vom ersten Verdampfer. | 37 Abfallrohr für drittes Produkt. |
| 10 Ausgleichgefäß. | 38 Überlaufkopf für drittes Produkt. |
| 11 Zulauf zum zweiten Verdampfer. | 39 Ablaufrohr für drittes Produkt. |
| 12 Zweiter Verdampfer. | 40 Behälter für drittes Produkt. |
| 13 Ablauf vom zweiten Verdampfer. | 41 Saugrohr für Luftpumpe. |
| 14 Ausgleichgefäß. | 42 Luftpumpe. |
| 15 Steigrohr zum dritten Verdampfer. | 43 Ofen für überhitztes Wasser. |
| 16 Dritter Verdampfer. | 44 Steigrohr für überhitztes Wasser. |
| 17 Pechablauf. | 45 Ablaufrohr für überhitztes Wasser. |
| 18 Pechüberlauf. | 46 Überläufe. |
| 19 Pechpfanne. | 47 Überlaufkopf für präparierten Teer. |
| 20 Dampfrohr für erstes Produkt. | 48 Abfallrohr für Naphthalinöl. |
| 21 Kühler für erstes Produkt (Leichtöl und Ammoniakwasser). | 49 Abfallrohr für Anthracenöl. |
| 22 Abfallrohr für erstes Produkt. | 50 Überlaufkopf für Anthracenöl. |
| 23 Überlaufkopf für erstes Produkt. | 51 Ablaufrohr für Anthracenöl. |
| 24 Überlauf für Ammoniakwasser. | 52 Überlaufkopf für Naphthalinöl. |
| 25 Einlauftrichter für erstes Produkt (Leichtöl). | 53 Ablaufrohr für Naphthalinöl. |
| 26 Behälter für erstes Produkt (Leichtöl). | 54 Behälter für Naphthalinöl. |
| 27 Dampfrohr für zweites Produkt. | 55 Behälter für Anthracenöl. |
| 28 Kolonne für zweites Produkt (Carbolöl und Naphthalinöl). | |

Durch Einschaltung der Kolonne 35 zwischen Pfanne 16 und Kühler 36 (Kolonne, mit „RASCHIG-Ringen“ gefüllt) kann man die aus Pfanne 16 kommende Fraktion in Schweröl und Anthracenöl trennen, ebenso das Mittelöl durch Kolonne 28 in Carbolöl und Naphthalinöl. In den flachen Behältern 54 und 55 kristallisieren dann Naphthalin bzw. Anthracen aus.

Bezüglich der Betriebskosten werden folgende Angaben gemacht. Für die Destillation von 1 t Rohteer sind nötig:

150 kg Dampf à 3 M. pro t	M. 0,45
Etwa 15 kg Koks à 20 M. pro t	„ 0,30
Für Vakuum- und Teerpumpe 2 KW Sid. à 5 Pf.	„ 0,10
Höchstens 4 cbm Kühlwasser à 3 Pf.	„ 0,12
Reparaturen und Instandhaltung	„ 0,30
Amortisation und Verzinsung 15%	„ 1,50
1 Arbeiter pro Schicht	„ 0,30

Pro 1 t Rohteer Kosten . . . M. 3,07

Hervorgehoben wird, daß für den ganzen Betrieb nur 1 Mann zur Überwachung nötig ist, und daß die bei den periodischen Verfahren unvermeidlichen Zersetzungen vollkommen vermieden werden. Die Trennung der Destillate soll sehr gut sein. Eine ähnliche Apparatur kann auch zum kontinuierlichen Abtreiben der Waschöle in den Benzolfabriken dienen.

Außer auf dem Werke RASCHIGS in Ludwigshafen ist eine solche Anlage auch auf dem Gaswerk in St. Gallen (Schweiz) im Betrieb (vgl. *J. G.* 1916, 543 ff.).

Nach ganz anderem Prinzip arbeitet die sog. Stufenblase von WERNECKE (vgl. *Z. angew. Ch.* 1910, 1969), die Bd. IV, 675, Abb. 281 dargestellt und hinsichtlich ihrer Wirkungsweise daselbst erklärt ist.

Von weiteren kontinuierlichen Verfahren seien hier noch erwähnt: *D. R. P.* 227179, K. SCHLIEMANN, Hannover-Linden; *D. R. P.* 154755, BOCKELBERG & SACHSE; *D. R. P.* 298639, OTTO THÜMMEL, Düren; *D. R. P.* 296870, C. SCHÄER, Langenthal; *D. P. a.* R 44680, G. ROMBERG, Charlottenburg; Gebr. M. 696453, ARNOLD IRINYI, Altrahlstädt bei Hamburg.

Wir wenden uns nunmehr zur Betrachtung der bei der ersten Destillation des Rohteers sich ergebenden Produkte.

C. Die Spaltungsprodukte.

A. Das Leichtöl. Das bei der ersten Spaltung des Teeres gewonnene Leichtöl bildet eine gelbliche bis braune, mitunter durch Spuren mitgerissenen Teeres etwas grünlich fluoreszierende, naphthaartige Flüssigkeit von 0,910–0,960 spez. Gew. Sie beginnt bei 80–90° zu siedend; bis 120° gehen 30–50%, bis 160° 50–80% über. Leichtöl aus Kokereiteer enthält gewöhnlich mehr hochsiedende Öle (über 200°) als solches aus Gasanstaltsteer, wie folgende Tabelle (nach RISPLER, a. a. O., 546) zeigt:

An nutzbaren Handelsprodukten enthält das

Destillat	Leichtöl aus	
	Gasteer	Kokereiteer
bis 100°	10%	6%
„ 135°	47%	29%
„ 165°	69%	42%
„ 195°	85%	58%

Leichtöl etwa 60–65% Benzole, 12–15% Naphthalin, 8–10% Phenole, 1–3% Pyridinbasen. Der Rest besteht aus Vorlaufkörpern – ungesättigten Verbindungen der Fettreihe, Schwefelkohlenstoff, Thiophenen – und neutralen Ölen.

Von den Benzolen sind etwa 75–80% eigentliches Benzol, 10–15% Toluol, je 3–5%

Xylole und höhere Homologe. Zur Gewinnung dieser Produkte wird das vom Ammoniakwasser getrennte Leichtöl zunächst noch einmal umdestilliert, u. zw. unter Anwendung von Kolonnenapparaten. Die Destillation geschieht jetzt gewöhnlich in liegenden Blasen (s. z. B. Bd. III, 732, Abb. 311) von 10–40 cbm und mehr Fassungsraum, welche mit indirektem und direktem Dampf sowie mit Vakuumeinrichtung für die höher siedenden Anteile versehen sind. Die Kolonnen haben einen Durchmesser von 800–1500 mm und 20–40 Glockenböden oder enthalten RASCHIG-Ringe (Bd. V, 592, Abb. 263). Häufig sind diese Kolonnen aus gußeisernen Ringen zusammengesetzt und dann in Rücksicht auf ihr hohes Gewicht

und leichtere Zugänglichkeit seitlich von der Blase auf besonderem Sockel montiert, wobei ihre Verbindung mit dem Destillationsstutzen der Blase durch einen weiten Krümmer hergestellt wird. Von einem rohen Umdestillieren des Leichtöls in einfachen Teerblasen über freiem Feuer, wie dies früher üblich war, ist man — nach SPILKER — jetzt allgemein abgekommen. Vielmehr sucht man die Anzahl der Operationen, die ja immer mit Arbeitsaufwand und Verlusten verbunden sind, möglichst zu beschränken und jede sofort in möglichster technischer Vollkommenheit durchzuführen. Man schneidet deshalb bei der Destillation des Leichtöls sofort die gewünschten Endprodukte heraus, nämlich in der Regel ein sog. Neunziger Rohbenzol, dann Rohtoluol, Lösungsbenzol I—II, die auch als Rohbenzol I—IV bezeichnet werden. (Für „Lösungsbenzol“ sagte man früher „Solventnaphtha“.) Der Blasenrückstand wandert zum Mittelöl, oder man trennt vorher noch das „Carbolöl“ ab — bis zu starkem Auftreten von Naphthalin im Destillat — und führt dieses sowie den das Naphthalin enthaltenden Rückstand den betreffenden Fraktionen des Mittelöls zu.

Die Teerfabriken verarbeiten zugleich mit ihren eigenen, aus Teer gewonnenen Leichtölen die in großen Mengen von den Kokereien (s. Bd. VII, 121) und neuerdings auch von größeren Gasanstalten gewonnenen Leichtöle, die durch Auswaschen der von Teer und Ammoniak befreiten Gase mittels Teerwaschöls (Kp 200–300°) erhalten werden, und die eine bei weitem ergiebigere Quelle für die Benzole darstellen als der Teer¹. Größere Kokereianlagen destillieren und reinigen ihre aus den Gasen gewonnenen Rohbenzole meist im eigenen Betrieb; doch wandern immerhin beträchtliche Mengen davon in die Teerproduktenfabriken, die ihre Leichtölapparatur dementsprechend dimensionieren müssen (vgl. auch Benzol, Bd. II, 363; Kokerei, Bd. VII, 121).

Man scheidet gewöhnlich ab: Rohbenzol bei 105°, Rohtoluol bei 120°, Lösungsbenzol I bei 160° und Lösungsbenzol II bei 175–180°. Die Rohbenzole wandern nunmehr in die chemische Reinigung. Diese beschränkt sich bei den ersten beiden Fraktionen, mitunter auch bei der dritten, auf eine intensive Durchmischung mit *konz.* Schwefelsäure (Monohydrat), welche die Entfernung aller kondensierbaren und ungesättigten Körper, wie Hexen und seiner Homologen, Cyclopentadien, Di- und Tetrahydrobenzole und möglichst auch des Thiophens, bezweckt. Im Lösungsbenzol II, zum Teil auch schon im Lösungsbenzol I, finden sich beträchtliche Mengen von Phenolen und Basen (Pyridin), welche vorher durch eine Wäsche mit Natronlauge (vom *spez. Gew.* 1,1) bzw. verdünnter Schwefelsäure (*spez. Gew.* 1,33) entfernt und gewonnen werden, wie dies der Hauptmenge nach auch beim Mittelöl (Carbolöl) der Fall ist (s. u.).

Die Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure findet in gußeisernen, aus zylindrischem Oberteil und konischem Unterteil bestehenden, mit gutem Rührwerk versehenen Wäschern statt (s. Bd. IV, 650, Abb. 259). Der Inhalt dieser Wäscher beträgt gewöhnlich 10 *cbm* und darüber; das Rührwerk ist meist eine einfache Schiffsschraube liegender oder stehender Anordnung, deren Tourenzahl 150–200 pro Minute beträgt; die Flügel sind am besten aus säurefester Bronze hergestellt oder verbleit. Der Bodenhahn besteht gewöhnlich aus Steinzeug mit eingeschlifften Kügen. Bewährt haben sich auch der sog. „Turbinenmischer“ der DRAISWERKE, G. M. B. H., Mannheim-Waldhof und andere ähnliche Konstruktionen (s. Mischen, Bd. VIII, 156). Die Abfallsäure

¹ Stammen doch 92–95% alles in Deutschland, Österreich und Belgien gewonnenen Benzols aus dem Gase, während in England, Frankreich und Amerika das dort hergestellte Benzol fast ausschließlich aus dem Teer gewonnen wird.

wird durch eine mit Bleiblech ausgeschlagene Holzrinne nach außerhalb des Arbeitsraums befindlichen Behältern abgeleitet.

Bei Rohbenzol bzw. Rohtoluol verfährt man im allgemeinen so, daß man den mit dem betreffenden Produkt beschickten Wäscher zunächst eine kurze Zeit „abstehen“ läßt und das sich absetzende Wasser unten sorgfältig abzieht; dann wäscht man mit etwa 2% einer bereits einmal gebrauchten schwächeren Säure vor, läßt absitzen, zieht die Säure ab und wäscht nun mehrere Male mit je 2–3% *konz.* frischer Säure, bis die Laboratoriumsprobe ein befriedigendes Resultat ergibt. Das Rühren dauert jedesmal 10–15 Minuten, das Absitzen ebensolange. Man darf mit dem Abziehen der Abfallsäure nicht zu lange zögern, weil diese sonst dick wird und den Abzugshahn verstopft. Man wiederholt lieber das Absetzenlassen und Abziehen mehrere Male, wobei man das Rührwerk jedesmal kurze Zeit gehen läßt, bis sich nichts mehr absetzt. Die Flüssigkeit wird dann in einen zweiten, zweckmäßig verbleiten Wäscher übergeführt, in welchem sie zuerst mit wenig ($\frac{1}{2}$ –1%), dann mit größeren Mengen Wasser entsäuert und schließlich mit etwas verdünnter Natronlauge völlig neutral gewaschen wird. Die Reaktion prüft man durch Ausschütteln einer Probe des filtrierten Öles mit Wasser, dem etwas Phenolphthaleinlösung und eine Spur Alkali bis zur schwachen Rotfärbung zugesetzt wurden. Solange dieses Wasser beim Schütteln mit dem zu prüfenden Benzol noch entfärbt wird, ist noch Säure vorhanden.

Bei den höheren Fraktionen des Leichtöls, den Lösungsbenzolen, beginnt man den Reinigungsprozeß mit der Entziehung der sauren Öle, d. h. der Carbonsäure und Kresole u. s. w., durch Waschen mit verdünnter Natronlauge, entzieht darauf mittels einer verdünnten Schwefelsäure den Ölen die Basen, d. i. Pyridine u. s. w., und läßt dann die Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure folgen. Auch hierbei wird man sich besser eines verbleiten Wäschers bedienen, da Eisen, besonders Gußeisen und die verschiedenen säurebeständigen Eisensorten, wohl gegen *konz.* Schwefelsäure, nicht aber – oder doch nur in geringerem Grade – gegen verdünnte Schwefelsäure widerstandsfähig sind. Auf die Gewinnung dieser Basen und Phenole kommen wir beim Mittelöl noch zurück.

Der Verbrauch an *konz.* Säure beträgt bei den beiden ersten Fraktionen – Benzol und Toluol – etwa 6–10%; ungefähr ebenso groß ist hierbei auch der Waschverlust. Bei den Lösungsbenzolen jedoch, insbesondere bei Lösungsbenzol II, welches große Mengen verharzbarer Körper enthält, steigt sowohl der Schwefelsäureverbrauch wie der Waschverlust bedeutend höher.

Diese verharzbaren Körper, welche bis vor wenigen Jahren nur ein lästiges Abfallprodukt der Benzolreinigung bildeten, haben besonders in den Kriegsjahren eine große industrielle Bedeutung erlangt, insbesondere als Ersatz für die zur Lackfabrikation gebrauchten ausländischen Harze. Es sind dies die Cumaron- und Indenkörper, welche in der von etwa 160–180° übergehenden Leichtölfraction zu etwa 40–45% enthalten sind und sich bei der Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure zu mehr oder weniger festen, in den Neutralölen gelöst bleibenden Harzen polymerisieren, aus denen sie dann durch Abdampfen gewonnen werden. Sie bilden unter dem Sammelnamen „Cumaronharz“ gegenwärtig ein wichtiges Handelsprodukt.

Während des Krieges mußte dieses Erzeugnis seitens der Hersteller an den „Kriegsausschuß für Öle und Fette“ abgeliefert werden, der es an die Verbraucher weitergab. Da die Erzeugnisse der einzelnen Betriebe nach Härte und Farbe sehr verschieden waren und damit auch ihre Verwendbarkeit und ihr Wert für die verschiedenen industriellen Zwecke, so waren seitens des Kriegsausschusses nicht weniger als 34 Marken festgelegt worden, die dementsprechend auch verschieden bewertet wurden. Die Einteilung erfolgte nach der Härte in springharte, harte, mittelharte, weiche, zähflüssige und flüssige, sowie jede dieser Sorten wiederum nach der Farbe in helle, hellbraune, braune, dunkle

und schwarze. Der Preis schwankte von 250 M. für die erste Sorte bis 50 M. für die geringste für je 100 kg. Die Produktionsmöglichkeit beträgt zurzeit in Deutschland etwa 11–12000 t jährlich.

Über die chemische Natur dieser Harze und ihre Herstellung s. Cumaronharz, Bd. III, 591. Nachzutragen sind noch die inzwischen erschienenen *D. R. P.* 270993 und 281432 zur Herstellung eines hochwertigen, reinen und hellen Cumaronharzes von M. WENDRINER, worin die wichtige Beobachtung niedergelegt ist, daß die wertvollen hochschmelzenden, hellen Harze unter Verwendung von geringen Mengen Schwefelsäure, bei niedriger Temperatur und vorsichtiger Polymerisation erhalten werden können. Vgl. ferner J. MARCUSSON, „Die technischen Cumaronharze“ in Nr. 23, 28 und 31 der *Ch. Ztg.* 43, 93, 109, 122 [1919] sowie BOTTLE in *Kunstst.* 1915, 277 und besonders „Cumaronharz und seine Anwendung“, *Z. angew. Ch.* 1919, I, 70.

Die bei der Benzolreinigung sich ergebende Abfallschwefelsäure wird mit Wasser verdünnt, wodurch sich die darin gelösten Säureharze nach oben abscheiden und als schwarze, halb feste oder zähe Massen abgeschöpft werden können. Die so erhaltene verdünnte Abfallsäure kann zweckmäßig für die Absorption des Ammoniaks aus dem Gaswasser bzw. als Zusatz zur Schwefelsäure in den Sulfatfabriken Verwendung finden. Das abgeschöpfte Säureharz ist in Teerölen wenig löslich und nur schwer zu neutralisieren; es hat daher trotz verschiedener Patente bisher noch keine lohnende Verwendung gefunden (vgl. *D. R. P.* 289162 und 289524, 291775).

Auf die chemische Reinigung der Benzole folgt eine nochmalige Destillation bzw. Rektifikation. Das hauptsächlichste Erzeugnis der Benzolfabriken ist das „Neunziger Handelsbenzol“, von dem bis 100° mindestens 90% übergehen sollen. Daneben wird auch innerhalb eines Grades zu 90% siedendes „Industriebenzol“, auch „enttoluoltes Benzol“ genannt, hergestellt, das sich besonders für den Automobilbetrieb eignet; ferner ein von 100–120° siedendes Handelstoluol und ein innerhalb 0,6° zu 90% und innerhalb 0,8° zu 95% siedendes Reintoluol. Reinbenzol, für welches die gleichen Siedegrenzen gelten, wird nur noch in geringem Umfange in den Kokereien und Teerfabriken hergestellt; man überläßt dies den Farbenfabriken, welche das ihnen gelieferte Neunziger Benzol nach Bedarf weiter fraktionieren. Im übrigen sei auf den Artikel „Benzol“ in Bd. II, 360 verwiesen, woselbst auch die Eigenschaften und die Prüfungsmethoden der Handelsbenzole eingehend beschrieben sind. Aus den höher siedenden Fraktionen des Leichtöls bzw. aus dem Vorlauf des Putzöls gewinnt man noch das gereinigte Lösungsbenzol I, das von 120–160° zu 90% siedet, und das gereinigte Lösungsbenzol II, das von 135–180° siedet. Für Automobilzwecke stellt man auch Gemische von Benzol mit diesen Lösungsbenzolen her, welche bis etwa 10° unter Null kältebeständig sind, während Benzol allein schon bei etwa 5° auszufrieren beginnt, was früher häufig zu Störungen während kalter Wintertage Veranlassung gab.

Die Verarbeitung der aus den höheren Homologen gewonnenen Phenollauge und Basensäure soll beim Mittelöl behandelt werden.

Nach SPILKER und WEISSGÄRBER gingen im Jahre 1913 aus den deutschen Erzeugungsstätten rund 120000 t gereinigtes Neunziger Handelsbenzol, etwa 10000 t Toluol und 12–15000 t höhere Homologe hervor, wovon etwa 45000 t Benzol und 5000 t Toluol durch die Farbenindustrie verbraucht wurden, während der Rest für motorische und andere Zwecke Verwendung fand.

Untersuchung des Leichtöls. In einem revidierten Sonderabdruck des Artikels über Steinkohlenteer von G. KRAMER und A. SPILKER gibt letzterer folgende Vorschriften zur Bestimmung des Ausbringens an gereinigten Produkten aus dem Rohbenzol der Kokereien wie aus dem Leichtöl der Teerdestillationen, die sich in der Praxis sehr gut bewährt haben.

1. Bromtitrationmethode. 2 kg der durch Schütteln gut durchgemischten Probe werden in einer tarirten, geschlossenen Kupferblase von 2½–3 l Fassungsraum der Destillation mit einer 20 cm langen Perlenkolonne unterworfen, bis das Thermometer im oberen Teil der Kolonne 175° zeigt. Die Destillationsgeschwindigkeit soll etwa 8–10 ccm in der Minute betragen. Der Rest in der Blase wird zurückgewogen und ist als schweres Teeröl zu betrachten. Das Destillat wird, nachdem

etwa mit übergegangenes Wasser entfernt ist, einer erneuten Destillation in gleicher Weise wie vorher unterworfen. Hierbei ist jedoch der Barometerstand zu berücksichtigen, u. zw. am einfachsten dadurch, daß ein unmittelbar vor der Ausführung der Destillation auf Wasserdampf eingestelltes Thermometer mit verstellbarer Skala verwendet wird. Bei dieser zweiten Destillation werden 3 Fraktionen in tarierten Glasflaschen abgenommen: Fraktion I bis 105°: Rohbenzol I, Fraktion II bis 115°: Rohluöl, Fraktion III bis 150°: Lösungsbenzol roh. Der Rückstand wird gewogen und dem Rückstand der ersten Destillation zuaddiert. In jeder der 3 Fraktionen wird der Waschverlust nach folgender Methode bestimmt und in Abzug gebracht: 5 *ccm* der Fraktion werden mittels der Pipette in ein Glasstöpselglas von etwa 150 *ccm* Inhalt gebracht, in dem sich schon 10 *ccm* Schwefelsäure von 20% befinden. Aus einer Bürette wird möglichst schnell soviel $\pi/2$ -Kaliumbromat-Kaliumbromidlösung (49,5835 g Kaliumbromid und 13,9165 g Kaliumbromat in 1 l) zugesetzt, bis das freiwerdende Brom nicht mehr von dem Benzol entfärbt wird und nach 5 Minuten langem Schütteln und 10 Minuten langem Stehen das letztere noch eben eine rotbraune Farbe behält. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man noch genauer daran, daß ein nach der vorgeschriebenen Zeit herausgenommener Tropfen des Benzols, mit einem Glasstab auf frisch bereitetes, feuchtes Jodzinkstärkepapier gebracht, sofort einen dunkelkornblumenblauen Fleck gibt. Um zuverlässige Resultate zu erhalten, wird zweckmäßig eine Vorprobe gemacht, wodurch das erforderliche Quantum Bromlösung annähernd ermittelt wird. Aus den beiden folgenden exakten Bestimmungen wird das Mittel genommen und daraus der Waschverlust ermittelt. Je 1 *ccm* der Bromlösung, der für 5 *ccm* der Benzole verbraucht wird, entspricht bei normalen Benzolen einem Waschverlust von 1,00 Gew.-%.

II. Waschmethode. 2 *kg* der durch Schütteln gut gemischten Probe werden in einer tarierten, geschlossenen Kupferblase von 2 $\frac{1}{2}$ –3 l Fassungsraum der Destillation mit einer 30 *cm* langen Perlenkolonne unterworfen, bis das Thermometer in dem oberen Teil der Kolonne 175° zeigt. Die Destillationsgeschwindigkeit soll etwa 8–10 *ccm* in der Minute betragen. Der Rest in der Blase wird zurückgewogen und ist als schweres Teeröl anzusehen.

Das Destillat wird, nachdem etwa mit übergegangenes Wasser entfernt ist, einer Wäsche in folgender Weise unterzogen: In einem Scheidetrichter von etwa 2 $\frac{1}{2}$ l Fassungsraum wird das obige Destillat nacheinander 2mal mit je etwa 10 Vol.-% Natronlauge vom spez. Gew. 1,1, darauf mit 10 Vol.-% Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,33 je 5 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach dem Absitzen werden die wässrigen Flüssigkeiten jedesmal vollständig entfernt. Die so von sauren und basischen Verunreinigungen befreite Fraktion wird 2mal mit je 3 Vol.-% Schwefelsäuremonohydrat jedesmal 15 Minuten lang sehr kräftig geschüttelt und nach 15 Minuten langem Absitzen durch sorgfältiges Abziehen von der Säure befreit. (Die Säure ist jedesmal in 3 annähernd gleichen Portionen in kurzen Abständen nacheinander zuzusetzen.) Zum Schluß wird nacheinander mit 1% Wasser und mit Natronlauge bis zur neutralen Reaktion, wie oben, nachgewaschen. Von den letzten Resten wässriger Flüssigkeit wird das Rohbenzol durch Abgießen in eine Kupferblase von etwa 2 l Fassungsraum befreit und aus dieser in gleicher Weise wie bei der ersten Destillation abdestilliert, wobei der Barometerstand in gleicher Weise wie oben zu berücksichtigen ist. Bei dieser zweiten Destillation werden die Fraktionen ebenfalls in tarierten Glasflaschen wie folgt abgenommen: Fraktion I bis 105°: Neunziger Handelsbenzol, Fraktion II bis 115°: gereinigtes Toluöl, Fraktion III bis 150°: Lösungsbenzol. Die Gewichte der vom Wasser befreiten Fraktionen entsprechen dem Gehalt der angewendeten 2 *kg* des Rohmaterials an den 3 Handelsprodukten.

Die erhaltenen 3 Fraktionen sind schließlich noch auf ihre Reaktion gegen Schwefelsäure und Brom und ihre Übereinstimmung mit den Handelstypen in dieser Beziehung zu prüfen. Sollte die Reaktion ungenügend sein, so ist eine erneute Untersuchung unter Anwendung eines solchen Mehrquantums an Schwefelsäure vorzunehmen, daß die Reaktion der Fraktionen den Anforderungen des Handels entspricht.

Wegen der Untersuchung des Leichtöls auf Phenole und Basen verweisen wir auf die im Abschnitt „Mittelöl“ angegebenen Untersuchungsmethoden für Carbolöl. Gewöhnlich wird jedoch nicht das gesamte Leichtöl auf diese Bestandteile untersucht, sondern nur die daraus durch Fraktionierung hergestellten Lösungsbenzole I und II.

Wegen der Untersuchungsmethoden für die gereinigten Handelsbenzole s. Benzol, Bd. II, 360.

B. Das Mittelöl. Die bei der ersten, rohen Spaltung des Teeres entfallende zweite Fraktion, das sog. Mittelöl, dem bei der Weiterverarbeitung auch der Blasenrückstand der ersten Fraktion, des Leichtöls, zugesetzt wird, enthält noch beträchtliche Mengen von Leichtölbestandteilen, Benzol und seine Homologen, und andererseits auch schwere, in die dritte Fraktion gehörige Öle, Homologe des Naphthalins und der Phenole, welche die Abscheidung und Reindarstellung dieser wertvollen Produkte erschweren.

Aus diesen Gründen wird in größeren, gut eingerichteten Teerdestillationen auch das Mittelöl einer fraktionierten Destillation unterworfen, u. zw. meist noch vor der Ausscheidung des Naphthalins. Die Siedepunkte des Mittelöls der ersten Spaltung liegen gewöhnlich zwischen 165 und 265°, sein spez. Gew. etwas über 1,00. Es erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur durch auskristallisierendes Naphthalin, von dem es bis zu 40% enthält, weshalb man es möglichst noch warm — mit etwa 40°

— weiterverarbeitet. Mit der *Bahn eingehendes Mittelöl muß im Waggon, der am besten mit einer Heizschlange versehen ist, aufgeschmolzen werden. Den andern Hauptbestandteil des Mittelöls bildet das Phenol und seine Homologen, die Kresole und Xylenole, zusammen etwa 25–30 %, wovon $\frac{1}{3}$ auf das eigentliche Phenol, $\frac{2}{3}$ auf die Homologen entfällt. Ferner enthält das Mittelöl etwa 5 % basische Körper, Pyridine und Chinoline. Letztere siedend bei 239–242°, während das Pyridin schon bei 115° übergeht. Es bildet jedoch nach SPILKER mit den Phenolen eine lose Verbindung, die als solche bei 180–190° siedet und erst bei der Auswaschung der Phenole in Natronlauge (s. u.) zerlegt wird, weshalb diese der Waschung mit verdünnter Säure behufs Extraktion der Basen stets vorangehen muß. Schließlich enthält das Mittelöl — abgesehen von den Neutralölen — noch etwas Benzonitril, das nach dem *D. R. P.* 109 122 der A.-G. FÜR TEER- UND ERDÖLINDUSTRIE (Berlin) daraus in Form von Benzoesäure gewonnen werden kann, die den Vorteil hat, völlig chlorfrei zu sein (s. Bd. II, 327).

Das aus Gasteer gewonnene Mittelöl ist infolge der in den (liegenden) Gasretorten herrschenden hohen Temperaturen gewöhnlich reicher an Naphthalin und auch an sauren Ölen als Kokerei-Mittelöle. Letztere halten nach RISPLER die schlecht krystallisierenden Homologen des Naphthalins in Lösung, so daß man Gas-Mittelöl direkt auskrystallisieren lassen kann, während Kokerei-Mittelöl meist ein schlammiges, nur schwer abtropfendes und wenig preßfähiges Naphthalin ergibt. Man zieht es daher meist vor, das gesamte Mittelöl vor dem Auskrystallisieren der Destillation zu unterziehen, zumal, wenn es durch mitgerissenen Teer dunkelgefärbt erscheint.

Die für die Destillation des Mittelöls und des Schweröls wie auch für die weitere Destillation des rohen Naphthalins verwendete Apparatur vereinigt in sich die bei der ersten Teerspaltung verwendeten Freifeuerblasen mit den bei der Fraktionierung des Leichtöls gebräuchlichen Kolonnenaufsätzen, die aber wegen der hier geringeren Ansprüche an die Feinheit der Fraktionierung kleiner dimensioniert sein können. Die bei den Leichtölen gebräuchlichen, mit Wasserkühlung versehenen Dephlegmatoren können hier besser wegfallen, um Naphthalinverstopfungen zu vermeiden. Man ersetzt sie höchstens durch eine einfache Luftschlange mit Rücklaufkugel nach Abb. 238 oder durch ein kurzes Rohrstück mit Rücklauf. Um die Apparate vor Korrosion durch die heißen sauren Öle zu schützen und auch eine Zersetzung der Öle selbst zu verhüten, wendet man hierbei ein gutes Vakuum an. Ein solches gestattet auch, in Verbindung mit einer von RISPLER angegebenen Umgangsleitung, im zweiten Teile der Destillation, nach Abtrennung des Carbolöls, die Kolonne ganz auszuschalten, das Feuer unter der Blase, deren Wände jetzt nicht mehr bis über die Feuerzüge von Flüssigkeit bedeckt sind, zu dämpfen

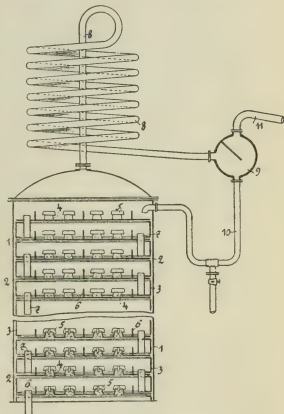


Abb. 238. Kolonne mit Rohrschlange und Rücklaufkugel.

1 Kolonnenteil aus Schmiedeeisen; 2 gußeiserne Platte; 3 Zwischenstück; 4 Stützen, die mit gezahnten Glocken 5 bedeckt sind; 6 Scheidewände zum Verteilen der auf den Platten kondensierten Flüssigkeit; 7 Überlaufrohr; 8 Rohrschlange; 9 Rücklaufkugel; 10 Rücklauf zur Kolonne; 11 zum Kühler.

bzw. ganz zu löschen und die Destillation nur mit Hilfe hohen Vakuums zu beendigen. Es liegt auf der Hand, daß die Blase durch diesen Kunstgriff sehr geschont wird.

Bei dieser Destillation nimmt man im allgemeinen folgende Fraktionen ab:

1. Rohbenzol II, bis zu 165°, das in die betreffende Leichtölfraction zurückwandert.

2. Carbolöl, bis zu 185°, das zusammen mit den aus Leichtöl und Schweröl (s. u.) erhaltenen analogen Fraktionen auf Naphthalin, Carbolsäure und Pyridinbasen verarbeitet wird.

3. Naphthalinöl, bis 220°, welches die Hauptquelle für Naphthalin und Kresole bildet.

4. Rückstand, der zum Schweröl geht.

RISPLER gibt folgende Tabellen für die Ausbeuten an diesen Ölen, für Gasteeröl und Kokereiteröl gesondert, sowie für die Destillationskosten, die auch für die Leichtöle ungefähr zutreffen.

Destillate	Gasteeröl %	Kokereiöl %	Destillationskosten in M.
bis 165° Rohbenzol II . .	4,15	1,78	Löhne 0,66
" 195° Carbolöl	21,77	19,91	Brennmaterial 1,46
" 220° Naphthalinöl . .	43,45	28,68	Dampf 0,68
Rückstand	26,91	48,18	Diverses Material 0,02
Wasser und Verlust . . .	3,72	1,45	Reparatur 0,39
			Amortisation 1,00
Summe	100,00	100,00	Summe 4,21

Die in diesem Artikel angeführten Zahlen für Material- und Betriebskosten beziehen sich zwar nur auf die Vorkriegszeit, haben aber doch einen Vergleichswert und geben das Ziel an, dem die so erwünschte rückläufige Preisentwicklung zusteuern muß.

In der *Z. angew. Ch.* 1915, 409 beschreibt F. RASCHIG, Ludwigshafen, seine dort seit Jahrzehnten ausgeübte und durchgebildete Methode zur Fraktionierung von Ölgemischen, insbesondere zur Abtrennung einer hochprozentigen, von Leichtölen und Naphthalin scharf geschiedenen Carbolsäurefraktion. Sie beruht in der Hauptsache auf Anwendung von 12–14 m hohen, mit aufgesetztem Dephlegmator versehenen Kolonnen (s. Abb. 239), die mit den von ihm angegebenen Ringen aus Schwarzblech (s. Bd. V, 592, 263) in regelloser Lagerung gefüllt sind; ferner auf Anwendung eines hohen Vakuums durch freien Auslauf des Destillats in ein 12 m langes Abfallrohr, welches unten syphonartig in einen Überlaufzylinder eintaucht. Das aus dem Kühler oben abfließende Wasser dient zugleich als Kühlmittel für den Dephlegmator; die Kolonne selbst ist sorgfältig isoliert, so daß eine Kondensation von Öldämpfen nicht in ihr, sondern nur im Dephlegmator stattfinden kann und das gesamte Kondensat so an der Waschwirkung in der Kolonne teilnehmen muß. Man hat es auf diese Weise auch in der Hand, die Menge des Rückschlagkondensats genau zu bemessen. Steigt z. B. die Kühlwassertemperatur im Kühler um 8°, im Dephlegmator um 32°, so werden in ersterem 20%, in letzterem 80% des

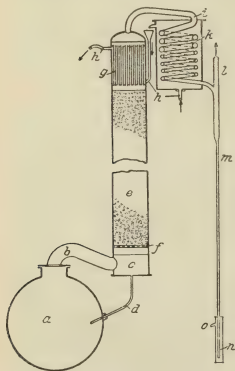


Abb. 239. Destillation im Vakuum mit freiem Auslauf nach RASCHIG. *a* Blase; *b* Helm; *c* Kolonnenuntersatz; *d* Rücklaufrohr; *e* Kolonne; *f* Siebboden; *g* Dephlegmator; *h* Kühlwasserstrom; *i* Kühlschlange; *k* Kühler; *l* Vakuumleitung; *m* Fallrohr; *n* Tauchtopf; *o* Auslauf des Destillats.

Gesamtkondensats niedergeschlagen. Durch das hohe Vakuum wird die Destillationstemperatur der Carbolöle um etwa 100° erniedrigt, so daß man nicht über freiem Feuer zu arbeiten braucht, wobei eine gute Fraktionierung unmöglich ist und die Öle mehr oder weniger Zersetzungen unterliegen. Vielmehr genügt indirekte Heizung mit Dampf, die sich genau einstellen läßt.

Die Arbeitsweise beschreibt RASCHIG folgendermaßen: Blase *a* wird zu $\frac{3}{4}$ mit unauskrystallisiertem Mittelöl gefüllt und der Heizdampf angestellt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde stellt man Kühlwasser und Vakuum an und füllt *a* mit Teeröl oder Wasser. Das Vakuum steigt allmählich an und die Flüssigkeit in *m* in die Höhe. Die Kolonne wird allmählich von unten nach oben warm, und nach etwa $1-1\frac{1}{2}$ Stunden beginnt die Destillation und geht nach Einstellung des Vakuums bei etwa 120° glatt von statten, obwohl immer noch Druckschwankungen vorkommen. Zuerst läuft phenolfreie Solventnaphtha (Lösungsbenzol II), dann Phenolöl, das bald auf einen Phenolgehalt von 30–40% steigt. Sinkt der Phenolgehalt auf 21–25%, und scheidet sich beim Abkühlen Naphthalin ab, so läßt man Luft einströmen und den Blasenrückstand in ein Kühlschiff ablaufen.

Man kann denselben Apparat auch für die Verarbeitung des Leichtöls verwenden. Die Fraktionierungswirkung ist so scharf, daß man sich das gewöhnlich vorhergehende Auswaschen der Phenole mit Alkalilauge ersparen kann. Zuerst fließt (ohne Anwendung des Vakuums) Rohbenzol, u. zw. zu 90% bis 90° siedend, dann ein ebenfalls sehr eng siedendes Toluol, worauf die Destillation aufhört. Nunmehr wird das Vakuum angesetzt, worauf erst noch etwas Toluol, dann allmählich Xylol und die Lösungsbenzole überdestillieren. Das Vakuum wird nur allmählich angesetzt, indem man durch ein Luftröhrchen, das immer mehr gedrosselt wird, Luft einläßt. Nach dem Lösungsbenzol II erscheint plötzlich Phenol und zum Schluß Naphthalin, wie beim Mittelöl. Ebenso vorteilhaft kann der Apparat für die Zerlegung des Rohbenzols der Kokereien dienen. Man kann also den Phenolgehalt der Leichtöle, der heute größtenteils verloren geht, in Gestalt von Carbolöl nutzbar machen.

Die Abscheidung und Reindarstellung des Naphthalins.

Das rohe oder umdestillierte Mittelöl (bzw. seine beiden Fraktionen) wird in noch warmem oder in aufgeschmolzenem Zustande in eine genügende Anzahl von Kühlkästen übergeführt, die – in größeren Betrieben – in einem besonderen Kühlhause in mehreren Etagen übereinander und in mehreren Reihen nebeneinander aufgestellt sind (Abb. 240).

Die Kühlkästen 1 bestehen aus Schmiedeeisen und haben am tiefsten Punkte des Bodens eine ziemlich weite Abflußöffnung, die mittels eines langen Holzpflocks von oben geschlossen werden kann. Nach dem Erstarren des Naphthalins, was je nach der Jahreszeit 3–10 Tage in Anspruch nimmt, wird der Holzpflock herausgezogen, und das Öl sickert durch den an der Stelle des Holzpflocks entstandenen „Brunnen“ nach der Bodenöffnung ab und gelangt in die Sammelkästen 2. Sobald kein Öl mehr absickert, werden die festen Massen herausgestochen und auf die zu beiden Seiten des Mittelgangs befindlichen Abtropfbühnen 3 geworfen. Letztere bestehen aus verzinktem Wellblech und sind zum Herausziehen des abgetropften Naphthalins mit verschließbaren Öffnungen 4 versehen. Die geeignete Grundfläche der Abtropfbühne ist mit einem Roste 5 aus 3kantigen Holzstäben belegt, um ein besseres Absickern des Öles zu bewirken. Das abtropfende Öl gelangt ebenfalls in die Sammelkästen 2, von wo aus die Öle mittels des Druckkessels 6 nach den einzelnen Betriebsstellen befördert werden.

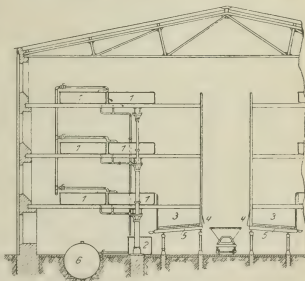


Abb. 240. Krystallisieranlage für Naphthalin.

Das abgetropfte Naphthalin hat noch einen Ölgehalt von 10–15%. Um es zu entölen, bediente man sich früher der Zentrifugen oder ungeheizter hydraulischer Pressen, die aber nur unvollkommen wirken. Gegenwärtig verwendet man allgemein

geheizte, hydraulische Pressen und neuerdings besonders die sog. Seilierpressen, die z. B. von KOEBERS Eisenwerk in Hamburg-Harburg oder von BRINK & HÜBNER in Mannhein angefertigt werden. Anordnung und Wirkungsweise dieser Pressen sind Bd. V, 366 ff. beschrieben.

Das ölhaltige Naphthalin fällt aus einem hochstehenden, heizbaren Mischbottich in abgemessenen Mengen selbsttätig in die Seiler, in welchen sie voneinander durch zwischengelegte Eisenplatten getrennt gehalten werden und so nach dem Pressen handliche Preßkuchen ergeben. Jeder Seiler faßt etwa 220 *kg* Naphthalin; die Leistung einer Doppelpresse beträgt 5–7000 *kg* in 12 Stunden bei 1–2 Mann Bedienung. Der Druck im Preßzylinder beträgt 300 *kg* auf das *qcm*. Als Preßmittel für die Pumpen dient statt Wasser besser ein hochsiedendes Mineralöl. Das Ablauföl wird mit dem aus dem Kühlhause vereinigt.

Ein gut gepreßtes Naphthalin zeigt einen Erstarrungspunkt (s. u.) von etwa 78,6° und gibt bei der Destillation von 216,6–218,6° 95,6% Destillat. In dieser Beschaffenheit ist es schon für viele Zwecke verwendbar, z. B. für Motorenbetrieb, und kommt als Warmpreßgut in den Handel. Um es jedoch für chemische Zwecke genügend rein zu erhalten, muß es noch einer chemischen Behandlung unterworfen werden. Diese besteht in einem Waschen des Naphthalins mit *konz.* Schwefelsäure und nachfolgender Neutralisation durch wiederholtes Nachwaschen mit Wasser und ev. etwas verdünnter Natronlauge. Man verwendet zu dieser Arbeit inwendig verbleite gußeiserne Wäscher, ähnlich den Säurewäschern der Benzolfabriken. Ihr Inhalt entspricht gewöhnlich einer Kesselfüllung von 10–15000 *kg*. Sie sind meist am Boden mit einer bleiernen Dampfschlange versehen; doch ist diese für den Waschprozeß selbst nicht nötig, wenn das Naphthalin heiß genug eingefüllt wird, da die Waschung unter Wärmeentwicklung vor sich geht, zumal, wenn der Wäscher gut isoliert wird. Man wäscht mit 5% einer schon einmal benützten Schwefelsäure vor, dann mit ebensoviel frischer, *konz.* Säure, dann mit etwa 4% heißen Wassers, sodann mit etwas Natronlauge von 20° *Bé.*; zuletzt wäscht man mit etwa 2% heißen Wassers nach. Die Zeit der Vorwaschung beträgt etwa 20 Minuten, die der Hauptwaschung etwa 1/2–3/4 Stunden, je nach dem Ausfall der Laboratoriumsproben (s. u.) Ein Zusatz von Bichromat oder Braunstein bei der Schwefelsäurewäsche, wie er früher meist üblich war, wird jetzt für unnötig gehalten. Das so gewonnene Produkt soll einen Erstarrungspunkt von 79,6–79,7° zeigen und zu 97,5% von 216,6–218° überdestillieren. Aus dem Wäscher gelangt das noch heiße Naphthalin in ein druckfestes Zwischengefaß, worin es noch Reste von Verunreinigungen und Feuchtigkeit absetzen kann, um von hier aus in die Destillationsblase gedrückt zu werden. Man muß hierbei natürlich vor Verstopfungen noch mehr auf der Hut sein als bei der Destillation des Rohöls oder der Fraktionen des umdestillierten Mittelöls; insbesondere muß das Kühlwasser stets über 80° gehalten werden, und alle Apparateile müssen mit Dampfanschlüssen versehen sein. Man scheidet zunächst einen wasserhaltigen Vorlauf ab, bis eine Probe den Anforderungen genügt, und fängt sodann das Destillat in einem geschlossenen, eisernen Kasten auf, aus dem es in Zinkblecheimer — oder nach SPILKER in emaillierte Gefäße von konischer Form — abgefüllt wird. Nach dem Erstarren werden diese umgestürzt und die Blöcke in einem Brechwerk zu Gries zerkleinert. In der Blase hinterbleibt ein Rückstand, der aufgesammelt und nochmals verarbeitet oder für minder reine Produkte verwendet wird. Nach einem Verfahren der RÜTGERSWERKE (*D. P. a. R* 28802 [1910]) zerstäubt man das geschmolzene Naphthalin bei einer seinen Schmelzpunkt nicht wesentlich übersteigenden Temperatur mit Hilfe von Düsen unter einem Druck von 3–6 *Atm.* in eine Kammer, deren Temperatur unterhalb 30° gehalten wird. Je nach dem Druck und der Düseneinstellung kann man so jede gewünschte Körnung von Staub bis Gries erzeugen, u. zw. in ganz

gleichmäßiger Korngröße, während Mahlvorrichtungen stets gröbere Teile neben feinem Pulver erzeugen.

An Stelle der Wäsche mit Schwefelsäure schlägt die GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., Duisburg-Meiderich, im *D. R. P.* 289 945 vor, in das Rohnaphthalin bei etwa 200° Luft während längerer Zeit einzublasen, wobei die Verunreinigungen verharzt werden und bei der darauffolgenden Destillation des Naphthalins zurückbleiben.

Die Betriebskosten für Waschen und Destillieren betragen nach RISPLER für je 1000 kg gepreßtes Naphthalin:

	Wäsche	Destillation
An Löhnen	M. 6,00	M. 6,25
„ Kohlen	„ 3,92	„ 2,72
„ div. Materialien	„ 0,30	„ 3,48
„ Reparaturen	„ 1,83	„ 4,45
„ Amortisation	„ 2,71	„ 3,88
„ Dampf	„ —	„ 4,33
Summe	M. 14,76	M. 24,81
		insges. M. 39,57

Statt das gepreßte Naphthalin zu waschen und zu destillieren, kann man es auch auf dem Wege der Sublimation reinigen, wobei natürlich auch eine chemische Waschung vorhergehen kann, je nach den Anforderungen an die Reinheit des Sublimats. Wir verweisen hierüber auf die Veröffentlichung RISPLERS in der *Ch. Ztg.* 1910, 749. Die Kosten für das Sublimieren gibt RISPLER mit M. 18,23 für je 1000 kg an. Das sublimierte Naphthalin findet meist nur Verwendung als Mottenpulver. Es ist in dieser Form auch viel feuergefährlicher als in derber oder pulveriger Beschaffenheit. Naphthalinkugeln werden in Tablettiermaschinen hergestellt.

Die Produktionsmöglichkeit an Reinnaphthalin beträgt etwa 5 % des Rohteers, zurzeit also etwa 60—70000 t. Über die Verwendung desselben vgl. Naphthalin, Bd. VIII, 310.

Abscheidung und Reindarstellung der Phenole.

Die Extraktion. Das aus der zweiten Fraktion des Mittelöls, dem Naphthalinöl, nach dem Auskrystallisieren erhaltene Ablauföl kommt auch direkt als Handelscarbolsäure mit einem Gehalt von 25—30 % an sauren Ölen auf den Markt; durch Destillieren kann man jedoch daraus noch einen phenolhaltigen Vorlauf abscheiden, der zum Carbolöl geht, während der Hauptanteil als Handelscarbolsäure mit bis zu 50 % an sauren Ölen erhalten wird. Das Carbolöl jedoch — die erste Fraktion des Mittelöls — wird nach dem Auskrystallisieren des Naphthalins stets einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei man die Hauptfraktion, die dann 30—40 % saure Öle enthält, zwischen 160 und 205° herausschneidet¹. Die Reindarstellung der Phenole erfolgt meist durch Ausziehen mit Alkali, Zersetzung der Phenolatlösung mit Kohlendioxyd und Fraktionierung der Rohphenole. Neuerdings ist es aber RASCHIG gelungen, aus dem rohen Carbolöl ohne Anwendung der chemischen Reinigung durch fraktionierte Destillation im Vakuum unter Verwendung hoher Kolonnen direkt krystallisiertes Phenol herzustellen.

Die Extraktion der sauren Öle erfolgt durch Behandeln mit einer verdünnten Natronlauge von 1,1 spez. Gew. = 13° Bé., entsprechend einem Gehalt an NaOH von 8,78 % oder rund 100 kg im cbm. Sie löst etwa 1/4 ihres Volumens an Phenolen. Man stellt die zur Extraktion der vorhandenen Phenole nötige Laugenmenge durch einen Versuch fest (s. u.) und rührt mit ihr das Carbolöl in liegenden, schmiedeeisernen Wäschern, die mit horizontalem Rührwerk ausgestattet sind, etwa 1/2 Stunde

¹ Bei dem RASCHIGschen Verfahren genügt die einmalige Fraktionierung (s. oben S 690).

durch. Sollte sich hierbei noch etwas Naphthalin ausscheiden, so muß es durch Anwärmen mittels einer Dampfschlange in Lösung gebracht werden. Die gesättigte Lauge wird nach dem Absitzen von dem Öl abgezogen.

Die so erhaltene Phenollauge muß vor der Zersetzung noch mit direktem Dampf behandelt, „klargekocht“ werden, da sie noch Neutralöle, Naphthalin und etwas Pyridin enthält, u. zw. so lange, bis einige in Wasser gegossene Tropfen sich in ihm klar lösen. Die klargekochte Lauge wird in kleineren Betrieben meist noch mit Mineralsäuren ausgefällt; im Großbetrieb jedoch wendet man heute wohl überall nur Kohlendioxyd an, das mit der Natronlauge Soda ergibt, welche wieder durch Kaustifizieren in Ätznatron zurückverwandelt werden kann. Das beim Kaustifizieren gewonnene Calciumcarbonat kann ebenfalls wieder auf Ätzkalk und Kohlendioxyd verarbeitet werden, so daß alle Materialien wieder in den Betrieb zurückkehren (vgl. W. MASON, *Met. and Chem. Eng.* **13**, 293; *J. W.* **1915**, 44).

Das Ausfällen der Phenole mit Kohlendioxyd kann in mehreren hintereinander geschalteten Gefäßen geschehen; im Großbetrieb bedient man sich nach SPILKER meist einer mit Glockenböden ausgestatteten Kolonne oder mit RASCHIGSchen Ringen gefüllter Türme nach Art der Destillationskolonnen, in welche das Gas von unten einströmt, während die Phenollauge von oben über die Böden ihm entgegenrieselt. Aus dem im Deckel der Kolonne befindlichen Rohre entweicht das von Kohlendioxyd befreite Restgas, während unten mittels einer Scheidevorrichtung das Rohphenol und die Sodalösung getrennt ablaufen. Zur Erzeugung des Kohlendioxyds (s. Bd. **VII**, 39) dienten früher Kalköfen, die ein CO_2 von 30–40% lieferten. Heute bedient man sich nach SPILKER geschlossener Schamotte-muffeln mit solchem Vorteil, daß ihre allgemeine Einführung an Stelle des Kalk- oder Koksofens mit Sicherheit zu erwarten ist. Man erhält dabei ein hochwertiges 95% iges Gas, das nicht mehr gereinigt zu werden braucht, wodurch auch ein reineres Produkt erzielt wird und die Laugen viel länger zirkulieren können.

Das so erhaltene Rohphenol enthält neben der Carbonsäure noch 14–15% Wasser und wechselnde Mengen von Kresolen (Kresylsäure), je nach der Schärfe der vorhergegangenen Fraktionierung. Es bildet so bereits einen Handelsartikel, wird aber heute meist auf reine Carbonsäure verarbeitet.

Einen ganz andern Weg zur Extraktion der Phenole aus dem Carbolöl schlagen DOUGALL und HOWLES ein (*D. R. P.* 272 689). Sie benutzen dazu einen Alkohol mit genau 27% Wassergehalt, der nur die Phenole lösen soll, nicht aber Teeröle. Ein ähnliches Verfahren ist von GRAEFFE in die Braunkohlenteerindustrie eingeführt worden (s. Bd. **III**, 16).

Die Destillation des Rohphenols. Das eigentliche Phenol, die reine Carbonsäure, siedet bei 181° , das o-Kresol bei 188° , das m-Kresol bei 200° , das p-Kresol bei $199,5^\circ$. Die beiden letzteren Isomeren können also durch fraktionierte Destillation nicht getrennt werden. Man scheidet daher die Carbonsäure entweder nur von dem Gemisch aller 3 isomeren Kresole ab oder gewinnt gleichzeitig noch das o-Kresol neben einem Gemisch von m- und p-Kresol, je nach den Absatzverhältnissen und der Wirksamkeit der vorhandenen Kolonnenapparate. Selbst bei den besten Kolonnen muß man noch die Krystallisationsfähigkeit des Phenols zu Hilfe nehmen, um ein reines hochschmelzendes Produkt zu erhalten. Man scheidet zunächst ein wässriges Destillat und sodann ein öliges Hydrat ab, die später aufgearbeitet werden, und fängt das erstarrende Öl in kleinen Gefäßen auf, aus denen nach erfolgter Krystallisation das flüssig gebliebene, kresolhaltige Öl abläuft. Nach SPILKER kann man die Krystallisation auch in Rührkühlern mit künstlicher Kühlung

vornehmen und die Krystalle durch Schleudern von den flüssigen Anteilen befreien. Die gesammelten Krystalle werden nach Bedarf noch ein oder mehrere Male in gleicher Weise umdestilliert, bis der gewünschte Erstarrungspunkt erreicht ist. Zu dieser Destillation bedient man sich kleinerer, am besten mit gespanntem Dampf und Vakuum betriebener Blasen, die mit einem silbernen Helm und ebensolcher Kühltasche versehen sind.

Bevor man die gut wirkenden hohen Kolonnen für die Refinement des Phenols benutzt, wandte man folgendes von LOWE aufgefundenen Reinigungsverfahren an. Es beruht auf der Beobachtung, daß Phenol mit Wasser ein gut krystallisierendes Hydrat bildet, während die Kresole damit nur flüssige Produkte liefern. Man setzt also der geschmolzenen krystallisierenden Carbonsäure eine gewisse Menge Wasser zu, kühlt auf -10 bis $+10^{\circ}$, trennt das ausgeschiedene Phenolhydrat (s. Phenol, Bd. IX, 31) von der Lauge und destilliert ersteres, wobei zuerst Wasser und dann reines bei 40° schmelzendes Phenol übergeht.

Die marktgängige reine Carbonsäure hat einen Erstarrungspunkt von $40,5^{\circ}$, es kommen jedoch auch Carbonsäuren mit niedrigeren Erstarrungspunkten, bis 37° herab, in den Handel, daneben auch das aus Benzol synthetisch hergestellte Phenol. Es sei darauf hingewiesen, daß das letztere einen bedeutend schwächeren Geruch besitzt und auch länger weiß bleibt als das gleich hoch schmelzende, aus Teer gewonnene Phenol, das meist nach einiger Zeit rot wird. Über die Eigenschaften und Verwendung von Phenol s. Bd. IX, 31.

Auch das o-Kresol läßt sich durch fraktionierte Destillation, wenn auch schwieriger, rein abscheiden und wird von F. RASCHIG, Ludwigshafen, mit einem Erstarrungspunkt von $30-31^{\circ}$ in den Handel gebracht (s. Bd. VII, 254).

Das so verbleibende Gemisch von m- und p-Kresol kann nur auf chemischem Wege getrennt werden. Die hierfür in Betracht kommenden Methoden sind Bd. VII, 255, unter Kresole beschrieben. In neuester Zeit ist es sogar RASCHIG (*D. R. P.* 254716) gelungen, aus Teerphenolen durch geeignet geführte fraktionierte Destillation reines 1,3-Dimethyl-5-oxybenzol (Xylenol), abzuscheiden.

Immerhin ist das technische Interesse für die Trennung dieser Gemische nicht sehr groß, da vielleicht mit Ausnahme des m-Kresols zurzeit keine bedeutende Verwendung der Reinprodukte vorliegt, so daß man gewöhnlich neben der krystallisierten Carbonsäure nur ein Gemisch von Kresolen herstellt. Über die verschiedenen Handelsprodukte, ihre Zusammensetzung, Verwendung und Produktionszahlen s. Bd. VII, 254.

Abscheidung und Reindarstellung der Pyridinbasen.

Wie bereits oben erwähnt, findet sich die Hauptmenge der Pyridinbasen, auch das an sich schon bei 115° siedende Pyridin selbst, in der Carbolölfraction des Mittelöls. Allerdings enthalten auch schon die Leichtöle Pyridin, da dieses mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Ein Gemisch von 1 Tl. Pyridin mit 3 Tl. Wasser siedet sogar schon bei $92-93^{\circ}$ konstant.

Zur Gewinnung dieser Basen wird das von den Phenolen befreite Carbolöl mit einer zur Bindung der vorhandenen Basen genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure, die ev. zuvor zum Vorwaschen der Leichtölfraction gedient hat, in den bei der Benzolreinigung üblichen, verbleiten Wäschern gewaschen. Man wäscht wiederholt mit Wasser, zuletzt auch mit etwas verdünnter Natronlauge nach. Die Aufarbeitung der gesättigten Basensäure findet nach dem Vorgang von KRÄMER und SPILKER folgendermaßen statt:

Die rötlichbraune, etwas trübe, 15–30 % Basen (davon etwa die Hälfte Pyridin) enthaltende Flüssigkeit wird nach den *D. R. P.* 34947 und 36372 durch partielles Ausfällen mit Ammoniak von ihren Verunreinigungen — Pyrrolharzen u. s. w. — befreit. Dies geschieht meist in bleiernen Zylindern. Man leitet so lange Ammoniak ein, bis eine Probe schwach darnach riecht und Kongopapier eben nicht mehr bläut. Die nach einiger Zeit sich oben absetzende Schaumschicht enthält alle Unreinigkeiten. Die darunterstehende Lösung wird abgezogen und in mehreren hintereinandergeschalteten Zylindern mit Ammoniak völlig zersetzt; die Abgase werden in einen mit frischer Pyridinschwefelsäure berieselten Dunsturm geleitet. Man fährt mit dem Einleiten von Ammoniak fort, bis eine Probe auf Lackmuspapier deutlich alkalisch reagiert. Die Ammonsulfatlösung setzt sich in den Satureuren schnell und klar ab; sie wird in ein Zwischengefäß abgelassen, aus dem sie nach Abtreiben eines geringen Pyridingehalts in eine Eindampfpfanne zur Krystallisation gelangt.

Das ausgeschiedene Rohpyridin wird in Leichtölblasen mit Kolonnenaufsatz abdestilliert. Man nimmt einen Vorlauf ab, bis das Destillat nur noch 10 % Wasser enthält, dann die Hauptfraktion, solange das Destillat noch mit dem gleichen Volum Wasser klar mischbar ist, und schließlich einen Nachlauf, solange noch Basen übergehen. Der Rückstand ist Harz und wird verbrannt. Der Nachlauf dient je nach Bedarf als Lösungsmittel (zur Anthracenreinigung) oder zur Darstellung der höheren Homologen des Pyridins. Der Vorlauf wird in Eisengefäßen durch Ätznatron getrocknet, das auf einem in halber Höhe angebrachten Siebboden ruht. Die sich nach unten abscheidende Lauge dient zum Vortrocknen der nächsten Vorlaufcharge.

Der getrocknete Vorlauf wird gemeinschaftlich mit der Mittelfraktion nochmals destilliert, am besten in einer Dampfblase, u. zw. so lange, bis das Destillat den an Denaturierungsbasen gestellten Anforderungen entspricht, d. h., bis 50 % bis 140° und 90 % bis 160° übergehen. Die Blasenrückstände werden aufgesammelt, nochmals destilliert und dann wie der Pyridinnachlauf verwendet. Nach LESSING und WILTON (*E. P.* 4766 [1905]) kann man auch dem Gaswasser das Pyridin durch Waschen mit schweren Teerölen entziehen und auf dieselbe Weise auch den Austrittsgasen aus den Ammoniakabtreibapparaten, wobei man dem Teeröl auch eine gewisse Menge Kreosotöl zusetzt. Eine weitere Zerlegung und Reinigung der Pyridinbase findet in den Teerfabriken gewöhnlich nicht statt. Man gewinnt jedoch mitunter auch ein Reinpyridin, das innerhalb 115 und 118° siedet, und aus diesem nach WEGER (*Z. angew. Ch.* 1909, 394) auf dem Wege über das Zinkdoppelsalz ein chemisch reines Produkt, das bei 115° siedet, einen Erstarrungspunkt von –42° und ein *spez. Gew.* von 0,978 zeigt.

Das beim Klarkochen der Phenollauge und Basensäure, sowie beim Eindampfen der von der Ausfällung des Pyridins stammenden Ammonsulfatlösung erhaltene pyridinhaltige Destillat kann zum Verdünnen von Sechziger Schwefelsäure auf die zur Waschung der Basen übliche Stärke — 1,25 bis 1,30 *spez. Gew.* — benutzt werden.

Der Verbrauch an Pyridinbasen für Denaturierungszwecke (s. Bd. I, 787) in Deutschland betrug von 1900–1911 etwa 400–500 t jährlich, wovon ein großer Teil von Amerika eingeführt werden mußte. Die amtlichen Prüfungsbedingungen sollen in dem folgenden Abschnitt mitgeteilt werden. Bezüglich der Eigenschaften und Verwendungszwecke der Pyridine s. Bd. IX, 296, Chinoline s. Bd. III, 336.

Das so von Säuren und Basen befreite Öl geht nunmehr in den Benzolbetrieb, wo es durch Fraktionierung in Lösungsbenzole und Putzöl gespalten wird. Erstere

werden mit den entsprechenden Fraktionen des Leichtöls weiterbehandelt, letzteres findet für industrielle Zwecke Verwertung.

Die Untersuchung des Mittelöls erstreckt sich auf die Bestimmung des *spez. Gew.*, des Siedepunktes und des Naphthalin Gehaltes sowohl im rohen wie in dem bei gewöhnlicher Temperatur auskristallisierten Öle, des Siedepunktes und des Ölgehalts und ev. auch des Erstarrungspunktes im abgetropften oder abgepreßten Naphthalin, sowie des Gehalts an Phenolen und Basen im auskristallisierten Mittelöl bzw. im Carbolöl und Naphthalinöl.

Die Bestimmung des *spez. Gew.* erfolgt nach Erwärmung der erstarrenden Öle bis zur vollständigen Verflüssigung, am besten mittels einer Teerspinde, wobei die Temperaturgrade nach einer Skala auf *spez. Gew.* umgerechnet werden.

Für die Bestimmung des Siedepunktes benutzt man ein einfaches Glasrohr als Luftkühler, über das am vorderen Ende ein Bajonettrohr überschoben wird, um es nach Bedarf verlängern zu können. Im übrigen wird diese Bestimmung wie beim Leichtöl ausgeführt.

Zur Bestimmung des bei gewöhnlicher Temperatur gewinnbaren Naphthalin Gehalts läßt man das zuvor verflüssigte und gleichmäßig gemischte Naphthalinöl u. s. w. in abgemessener Menge von 0,5–2 kg bei 15° unter häufigem Umrühren 24 Stunden lang auskristallisieren, saugt die flüssigen Anteile auf einer Porzellanutsche od. dgl. mittels der Luftpumpe gut ab, wobei man mittels eines glatten Pistills oder einfacher eines breiten Glasstopfens das Naphthalin in der Nutsche zusammendrückt und glättet, bis kein Öl mehr abtropft, und preßt den Naphthalinkuchen in einer Spindelpresse kräftig ab. Das so erhaltene Naphthalin wird gewogen und mit 100 g der Siedepunkt und ev. auch der Erstarrungspunkt (nach SHUKOFF) bestimmt. Letztere Bestimmung sowie die gesamte Untersuchung des reinen Naphthalins ist in dem Artikel Naphthalin (Bd. VIII, 310) beschrieben, so daß wir hier darauf verweisen können. Die Bestimmung des im auskristallisierten Mittelöl oder seinen Fraktionen noch enthaltenen Naphthalins wird in dem Absatz „Benzolwaschöl“ des Abschnitts „Schweröl“ angegeben werden.

Die Bestimmung des Phenolgehalts wird in der Weise vorgenommen, daß man 100 oder 200 ccn des Öles in einem graduerten Scheidezylinder mit einer Natronlauge von 1,1 *spez. Gew.* durchschüttelt und die Volumabnahme des Öles prozentual angibt. In derselben Weise bestimmt man dann in derselben Probe den Basengehalt mittels einer verdünnten Schwefelsäure von 1,2 *spez. Gew.* Will man die Ausbeute an marktfähigen Produkten und ihre Qualität bestimmen, so muß man eine größere Menge des Mittelöls in betriebsmäßiger Weise aufarbeiten, wie dies oben geschildert wurde.

Die Untersuchung der Phenole erstreckt sich auf Wassergehalt, Erstarrungspunkt und Klarlöslichkeit; 200 g werden aus einer tubulierten Glasretorte (oder auch aus einem Kupferkölblein) langsam abdestilliert und das Destillat in 2 Fraktionen aufgefangen. Die erste, der Vorlauf, soll außer dem Wasser noch 20 ccn öliges Destillat enthalten, die zweite soll aus den dann folgenden 125 ccn bestehen. Von ihr wird der Erstarrungspunkt und die Klarlöslichkeit, letztere in Natronlauge (1 Tl. in 4 Tl. 10%iger Lauge) bestimmt. Um im Verlauf den Gehalt an Wasser besser ablesen zu können, wird er mit seinem 3–4fachen Volumen Benzol gemischt. Über die Bestimmung des Erstarrungspunktes s. Phenol, Bd. IX, 38.

Die Untersuchung des Kresolgemisches, der sog. 100%igen Carbolsäure, erstreckt sich auf die Bestimmung des Siedepunktes und der Klarlöslichkeit in Natronlauge. In neuerer Zeit kommen auch wässrige Kresolnatronlauge (Kresole) im Handel vor, deren Wert man durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation der abgeschiedenen Phenole bestimmt. Den Gehalt des technischen Kresols an m-Kresol, welches für seine Verwendung in der Sprengstofftechnik maßgebend ist, bestimmt man nach der von F. RASCHIG angegebenen Methode (Z. angew. Ch. 1900, 759).

RASCHIG hat auch eine Tabelle ausgearbeitet, aus der man die Zusammensetzung eines Gemisches von kristallisierter Carbolsäure mit Kresylsäure (d. i. das handelsübliche Gemisch der 3 isomeren Kresole) aus dem Erstarrungspunkte entnehmen kann.

Wir lassen sie folgen:

Carbolsäure	Erstarrungs- punkt	Carbolsäure	Erstarrungs- punkt	Carbolsäure	Erstarrungs- punkt
100%	38,5°	65%	21,8°	30%	— 0,4°
95%	36,8°	60%	19,2°	25%	— 4,4°
90%	34,5°	55%	16,0°	20%	— 7,0°
85%	31,8°	50%	13,4°	15%	— 9,6°
80%	29,8°	45%	9,4°	10%	— 11,4°
75%	27,2°	40%	6,2°	5%	— 15,0°
70%	24,7°	35%	3,4°		

Die amtlichen Vorschriften zur Untersuchung des für die Denaturierung (Vergällung) des Alkohols bestimmten Pyridinbasengemisches sind in dem Beitrag „Pyridin“, Bd. IX, 298, zu finden.

C. Das Schweröl. Auch die dritte Fraktion der ersten Teerspaltung, das Schweröl, das zwischen etwa 240 und 270° aus der Teerblase übergeht, enthält noch größere Mengen Öle, die einerseits mit solchen des Mittelöls, andererseits mit solchen des Anthracenöls identisch sind. Insbesondere enthält es noch bedeutende Mengen Phenole und Naphthalin, die heute infolge der vervollkommenen Arbeitsmethoden und der veränderten Marktlage mit Vorteil gewonnen werden können. Früher beschränkte man sich darauf, das rohe Schweröl auszukristallisieren und das Roh-

naphthalin an Rußfabriken abzusetzen, während das ablaufende Öl, mit anderen öligen Rückständen gemischt, als Imprägnieröl für die Holzkonservierung Verwendung fand. Diese Arbeitsweise verbietet sich heute schon wegen der erhöhten Anforderungen an die Beschaffenheit des Imprägnieröls, die von den Behörden gestellt werden, und so wird jetzt wohl allgemein — wenigstens in größeren Teerdestillationen — die Verarbeitung des Schweröls in ähnlicher Weise wie die des Mittelöls durchgeführt.

Das Schweröl erstarrt ebenfalls beim Erkalten durch auskristallisierendes Naphthalin, muß also noch möglichst warm weiterverarbeitet oder aufgeschmolzen werden. Seine Farbe ist grünlichgelb, bei längerem Stehen ins Bräunliche umschlagend; sein *spez. Gew.* ist 1,04, das der zuletzt übergehenden Anteile 1,07. Es siedet gewöhnlich zwischen 200 und 300°. Es enthält von Kohlenwasserstoffen außer dem eigentlichen Naphthalin auch dessen höhere Homologen, insbesondere die beiden isomeren Methylnaphthaline (*Kp* 241–243°), Diphenyl (*Kp* 254°) und nach REINGRUBER (*A.* 211, 365) wahrscheinlich auch Dimethylnaphthaline (*Bd.* III, 37); doch ist es bisher noch nicht gelungen, diese rein darzustellen. Ein steter Begleiter des Naphthalins ist das von R. WEISSGERBER und O. KRÜBER aufgefundene Thionaphthen (*B.* 53, 1551 und *D. R. P.* 325712 der *GES. FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., Duisburg*). Ein wichtiger, seit längerer Zeit bereits bekannter und nutzbar gemachter Bestandteil des Schweröls ist auch das Acenaphthen (*Kp* 278°), welches aus einer scharf abgetrennten Fraktion von 270–280° gut auskristallisiert und nach einmaligem Umkristallisieren in reinem Zustande als große, glasglänzende, bei 95° schmelzende Nadeln gewonnen wird (*D. R. P.* 277110 der *GES. FÜR TEERVERWERTUNG*). Es hat in neuerer Zeit eine gewisse Bedeutung für die Herstellung von Küpenfarbstoffen erlangt (*s. Bd.* I, 93) und kommt mit einem Reingehalt von 95–100% in den Handel.

Die auf das Acenaphthen folgende, von etwa 285–295° siedende Fraktion besteht der Hauptsache nach aus Fluoren und dem ihm sehr ähnlichen und nur schwer abzutrennenden Biphenylenoxyd. Man gewinnt ersteres rein mit Hilfe seiner Natriumverbindung (*s. Näheres Bd.* V, 566). Es schmilzt bei 115–116° und siedet bei 295° (vgl. R. WEISSGERBER, *B.* 41, 2913).

Von Phenolen sind im Schweröl hauptsächlich höhere Homologe (Kresole, Xylenole u. s. w.) enthalten, die zum Teil noch wenig erforscht sind. Wahrscheinlich enthält es auch Homologe des Cumarons, worauf seine Neigung zur Verharzung schließen läßt, neben dem bereits genannten Biphenylenoxyd, dem rein aromatischen Analogon des Cumarons.

An stickstoffhaltigen Körpern finden sich im Schweröl neben noch wenig untersuchten höheren Homologen des Pyridins besonders Chinolin (Fraktion 240–260°) und sein Begleiter das Isochinolin (vgl. WEISSGERBER, *B.* 47, 3175), die neuerdings geringe Bedeutung gewonnen haben und von einigen größeren Teerfabriken in den Handel gebracht werden (vgl. Chinolin, *Bd.* III, 365).

In derselben Fraktion hat WEISSGERBER das Indol aufgefunden und dargestellt (vgl. WEISSGERBER, *B.* 43, 3520 und *D. R. P.* 223304 der *GES. FÜR TEERVERWERTUNG, Duisburg*, sowie besonders den Artikel Indol, *Bd.* VI, 515). Es wird von der Patentinhaberin in größeren Mengen dargestellt und in den Handel gebracht. Man gewinnt es, indem man die völlig neutralen, etwa von 220–260° siedenden Teeröle mit Ätzkali, Natrium oder Natriumamid bei Temperaturen zwischen 100 und 250° behandelt, das entstandene Indolalkali von den nicht angegriffenen Ölen trennt und ersteres durch Behandlung mit Wasser in Ätzalkali und Indol zerlegt.

Erwähnt seien hier noch die *D. R. P.* 303273 und *Zus. P.* 304306 [1915] von E. WIRTH, Wiesbaden, wonach die schweren Teeröle (Anthracenöl) erst mit Natron-

lauge und dann mit verdünnter Schwefelsäure extrahiert werden. Die aus der sauren Flüssigkeit mit Alkali abgeschiedenen öligen Basen enthalten geringe Mengen Acridin und sieden zwischen $320-390^{\circ}$. Ihre Zusammensetzung ist unbekannt; ihre Menge beträgt 3–5% des Anthracenöls.

Für die Destillation des Schweröls dienen dieselben Blasen u. s. w. wie für das Mittelöl. Man nimmt zunächst einen Vorlauf bis 195° und ein Naphthalinöl I bis 230° ab, welche mit den betreffenden Fraktionen des Mittelöls gemeinschaftlich verarbeitet werden. Hierauf folgt die Hauptfraktion von $230-280^{\circ}$, welche für sich auf Naphthalin II und zusammen mit filtriertem Anthracenöl auf die verschiedenen Industrieöle (Imprägnieröl, Heizöl, Treiböle, Waschöl für die Benzolfabriken u. s. w.) verarbeitet wird, oder als qualitätsloses Öl zum Weichmachen des Peches, zur

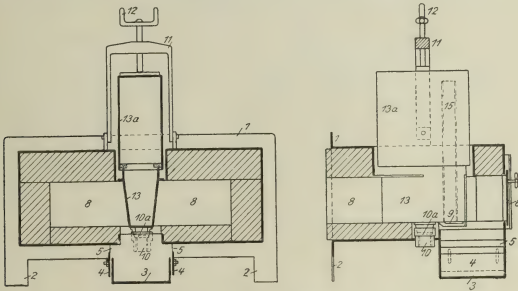


Abb. 241. IRINYI-Brenner.

Herstellung von präpariertem Teer für Dachpappen, Stahlwerke, für die Rußfabrikation und zur Herstellung von Desinfektionsmitteln dient.

Bezüglich der Verwendung dieses Öles, dem auch andere ölige Abgänge der Naphthalin- und Anthracengewinnung bis zu 50% und darüber beigemischt werden, zur Holzkonservierung s. Bd. VI, 420.

Heiz- und Treiböle, Benzolwaschöle u. s. w. Ein weiteres großes Verwendungsgebiet dieser Öle ist ihre Benutzung als Heizstoff und für motorische Zwecke. Besonders in neuerer Zeit und vornehmlich in den Kriegsjahren hat das Teeröl, wie diese Gemische kurz genannt werden, ausgedehnte Anwendung als Marineheizöl sowie in der Metallindustrie für Glüh-, Härte- und Schmiedeöfen, ebenso in der Glasindustrie und für Calcineröfen in der chemischen Industrie gefunden (Literaturangaben s. am Schlusse dieses Abschnitts). Bedeutende Mengen werden ferner als Benzolwaschöle zur Auswaschung der Benzole in den Kokereien und Gasanstalten verbraucht. Der Gesamtabsatz deutscher Teeröle für diese Zwecke betrug im Jahre 1912 fast 400000 t, von denen rund 80000 t für Heizzwecke, 20000 t für den Motorbetrieb und rund 25000 t für Benzolwaschung, der Rest im wesentlichen für Imprägnierzwecke verwendet wurden.

Die Verbrennung des Teeröls geschieht meist durch Verstäubung mittels Preßluft oder Wasserdampfs, u. zw. in verschieden konstruierten Brennern, wobei auf die Bd. V, 491 und Bd. VIII, 537 gemachten Ausführungen verwiesen wird. Hier sei noch der speziell für Teeröl sich gut eignende IRINYI-Ölbrenner (Abb. 241) der DEUTSCHEN ÖLFEUERUNGS-GES. M. B. H., Hamburg, wiedergegeben, der ohne Neben-

apparate mit gewöhnlichem Schornsteinzug oder Unterwind arbeitet. IRINYI verdampft das zugeführte Öl in einem besonderen Behälter, mischt die Öldämpfe mit der Verbrennungsluft und entzündet dann das Gas.

Der IRINYI-Brenner besteht aus Brennergehäuse und Ölkochkopf. Ersteres ist mit einem Flansch 1 zum Anschrauben an den Ofen und mit Füßen 2 versehen. Vorne unten ist die Anheizschale 3 angeordnet mit den einstellbaren Blechen 4, wodurch der Luftschlitz 5 reguliert werden kann. Die Tür 6 dient zum Einfüllen von Öl, Putzwolle in die Anheizschale 3 und zum Reinigen der Oberfläche 7 des Ölkochgefäßes, des Flammenschachtes 8 und der Oldampfaustrittsschlitze 9. Das Gehäuse ist innen, in seinem von Feuer gasen bespülten Teil, dem Flamm schacht 8 mit Schamottesteinen ausgemauert.

Das Ölkochgefäß 13 besteht aus dem eigentlichen Kochgefäß 13 mit Ölzu lauf (Gegenkonus 10a), dem doppelwandigen, asbestisolierten Deckel 13a, der durch Bügel 11 und Handrad 12 festgepreßt wird. Das Kochgefäß 13 trägt ferner noch das Oldampfrohr 15, welches außerhalb vorne unten am Ölkochgefäß in 2 Schlitze 9 mündet. Zur Inbetriebsetzung wird 13 mit etwas Teeröl gefüllt, in 3 durch entzündete, mit Öl getränkte Putzwolle eine Flamme erzeugt, die so lange 13 erhitzt, bis aus 9 Dämpfe austreten, 8 erfüllen und sich bei 3 entzünden. Das Feuer erlischt dann bei 3, und die Flamme umspült 13, dem durch 10 und 10a stetig Öl zugeleitet wird.

Das Teeröl erzeugt bei der Verbrennung von je 1 kg etwa 9300 Cal. Der Verbrauch an Öl stellt sich gegenüber dem an Kohle so, daß die zur Erzielung des gleichen Heizeffektes nötigen Mengen sich wie 7:12 verhalten. Wenn das Teeröl auch trotzdem nicht überall mit Steinkohle als Heizstoff konkurrieren kann, insbesondere aus Rücksicht auf den Preis, so kommt es doch in zahlreichen Fällen in Frage, wo es sich darum handelt, in kurzer Zeit und unter geringer Raumbeanspruchung intensive und hohe Hitzegrade zu erzeugen und mechanische Arbeit zu ersparen. Auch die Gleichmäßigkeit und leichte Regulierbarkeit sowie die Sauberkeit der Ölfuerung spielen oft — zumal in chemischen Fabriken zur Herstellung von Legierungen (Bd. VII, 539, Abb. 236), für Schweiß- und Glutöfen, SIEMENS-MARTIN-Öfen und besonders für Schiffskesselheizung — eine ausschlaggebende Rolle.

Der Verwendung des hochsiedenden Teeröls für den Betrieb von Olmotoren, deren verbreitetster der Dieselmotor (Bd. V, 243) ist, stand zuerst der hohe Entflammungspunkt dieser Öle im Wege. Es gelang jedoch durch Einführung einer geringen Menge Gasöl vor Einspritzung des Teeröls in den Zylinder, diese Schwierigkeit zu überwinden. Bei großen Motoren braucht man nur im Anfang des Betriebs Gasöl zum Anlassen zu verwenden, da nachher die Eigenwärme des Zylinders genügt, das Teeröl zur Entzündung zu bringen, so daß der Motor im Dauerbetrieb allein mit Teeröl arbeitet. Versuche an einem mit Drehstromgenerator direkt gekuppelten Dieselmotor der GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG ergaben während eines 6 monatigen Betriebs folgende Verbrauchszahlen: 875220 KW erforderten 315,4 t Teeröl und 1,8 t Gasöl, woraus sich ein Verbrauch von 360 g Teeröl und 2,09 g Gasöl für 1 KW, bzw. 265 g Teeröl und 1,54 g Gasöl für 1 PS berechnet. Nach SPILKER soll ein gutes Motorentreiböl folgende Bedingungen erfüllen:

1. Siedepunkt: Bis 300° sollen mindestens 50% übergehen. 2. Wassergehalt höchstens 1%.
3. Bei 15° von Ausscheidungen frei. 4. Höchstens 0,2% in Xylol Unlösliches. 5. Flammpunkt über 65°.

Erwähnt seien noch einige neuere Patentschriften: D. R. P. 315030 [1915], F. RASCHIG, Ludwigshafen, „Verfahren zur Verbesserung von zum Betrieb von Dieselmotoren bestimmtem Teeröl“, wonach die chlorhaltigen Verbindungen durch Ausschütteln des Teeröls mit Wasser entfernt werden. D. R. P. 221469, RÜTGERSWERKE, Berlin, „Treibmittel für Explosionsmotoren“.

Literatur: TEICHMANN-BROSS, Ölfuerungsbetriebe mit besonderer Berücksichtigung der Steinkohlenteeröle für Metallschmelzöfen. *St. u. E.* 1911, 843. — HAUSENFELDER, Teerölverwertung für Heiz- und Kraftzwecke. *St. u. E.* 1912, 772. — A. DAHM, Neuere Fortschritte und Erfahrungen in der technischen Verwendung der Teerölprodukte für Heiz-, Kraft- und Lichtzwecke. *Z. angew. Ch.* 1912, 2049. — H. SCHMOLKE, Die Teerölfuerung. *Dingler* 1913, 616; Die Treibmittel des Dieselmotors. *Dingler* 1913, 25, 105, 539.

Der hohe Verbrauch an Teerölen für die Auswaschung von Benzol wird durch den Umstand verursacht, daß diese Öle, die ständig im Betrieb zirkulieren, wobei sie abwechselnd hoch erhitzt und wieder abgekühlt werden, allmählich verharzen und auch durch Aufnahme von im Gase enthaltenen Teerteilchen sich derart verdicken, daß sie aus dem Betrieb ausgeschaltet und zum Teil durch frisches Öl ersetzt werden müssen. Man unterscheidet ein 70% iges und ein 90% iges Waschöl (bis 300°). Der Wassergehalt soll höchstens 1%, der Naphthalingehalt höchstens 10% betragen.

Prüfung. Bei der Siedepunktbestimmung, die man mit 100 *ccm* in der bei der Benzolprüfung üblichen Weise ausführt, wird die von 180–250° übergehende Fraktion in einem kleinen Becherglas gesondert aufgefangen und nach dem Erkalten $\frac{1}{2}$ Stunde lang in Eiswasser gestellt. Das ausgeschiedene Naphthalin wird mit der Saugpumpe schnell vom Öl getrennt und durch Aufstreichen auf einen porösen Tonteller von 65 *mm* innerem Durchmesser vom Reste des Öles befreit. Nach 2 Stunden wird das Naphthalin mit einem Spatel abgenommen und gewogen.

D. Das Anthracenöl. Die letzte Fraktion der Destillation des Rohteers, das Anthracenöl, siedet in den Grenzen von etwa 280 und 380°; das *spez. Gew.* ist ungefähr 1,1, die Farbe grünlichgelb; bei gewöhnlicher Temperatur bildet das Produkt einen weichen Krystallbrei. Die Ausscheidung der Krystallmassen, des Rohanthracens, beginnt unterhalb 60°; sie enthalten neben dem reinen Anthracen, das nur 20 bis 30% davon ausmacht, in der Hauptsache Phenanthren, Acenaphthen, Carbazol, Fluoren und etwas Acridin; bei Anthracenöl aus Gasanstaltsteeren, die mit Zusatzkohlen (Boghead u. s. w.) gewonnen wurden, finden sich im Rohanthracen auch mehr oder weniger Paraffine, die bei der Gewinnung des Reinanthracens in hohem Grade störend wirken. Die Gesamtmenge des auskrystallisierenden Rohanthracens beträgt 6–10% der ganzen Fraktion, also verhältnismäßig wenig gegenüber der großen Menge an sich fester, aber in dem Öl gelöst bleibender Substanzen, die auch nur geringe Neigung zum „Nachkrystallisieren“ zeigen. Durch dieses Verhalten und durch seine überwiegende Menge — das rohe Anthracenöl beträgt 18–25% des Teeres — bildet das auskrystallisierte Anthracenöl die Hauptquelle für die Herstellung des zu industriellen Zwecken (s. o.) in immer größeren Mengen verwendeten Teerölgemisches. Neben den gelösten, an sich festen Substanzen enthält das Öl etwa 6–8% sauerstoffhaltige Körper, meist höher methylierte Phenole, 2–3% basische Körper (homologe Chinoline, Acridine u. s. w.) und neutrale Öle von noch wenig erforschter Zusammensetzung (vgl. E. LEIMANN, Diss. München 1911).

Die Abscheidung des Rohanthracens erfolgt in derselben Weise wie die des Naphthalins durch Auskrystallisieren des noch warmen oder aufgeschmolzenen, von Wasser vorher möglichst befreiten Öles in der oben beschriebenen Apparatur, u. zw. am besten bei 15°, um ein möglichst hochwertiges Rohanthracen zu erhalten. Die Krystallisation nimmt etwa 5–8 Tage in Anspruch. Die Trennung der Krystalle vom Öl erfolgt heute meist nur durch Abnutschen, seltener auch durch Abschleudern, zumal eine völlige Ölabtrennung für die Weiterverarbeitung des Rohanthracens nicht erforderlich ist. Zur weiteren Reinigung macht man von der Schwerlöslichkeit des Anthracens in Benzolhomologen (Lösungsbenzol I und II) oder besser noch, nach D. R. P. 42053, in Pyridinbasen oder in Gemischen beider Lösungsmittel Gebrauch. Die Pyridinbasen lösen bei gewöhnlicher Temperatur nur 2,3% Anthracen, dagegen 22% Carbazol und 35% Phenanthren, Benzol löst bei Zimmertemperatur 1–1,5 Tl. Anthracen, 1–2 Tl. Carbazol und 30–35 Tl. Phenanthren. Auch die höher siedenden Pyridin- und Chinolinbasen, zweckmäßig mit der gleichen Menge Lösungsbenzol verdünnt, eignen sich zu diesem Zweck. Mit Lösungsbenzol allein kommt man auf einen Reingehalt von 40–50%, mit Pyridin-Benzol-Gemisch

auf etwa 75 %, mit Pyridinbasen auf 80–90 %. Auch Aceton und seine Homologen haben sich als Reinigungsmittel bewährt (*D. R. P.* 78861). Die weitere Reinigung wird von den Farbenfabriken im eigenen Betrieb besorgt. Im übrigen sei auf Anthracen (Bd. I, 462) und Alizarin (Bd. I, 196), auch bezüglich der Bestimmung des Reinanthracens in den Roh- und Zwischenprodukten, verwiesen.

Das von den Anthracenkrystallen ablaufende Öl wird entweder unter der Bezeichnung „filtriertes Anthracenöl I“ direkt verwendet oder noch einmal umdestilliert, wobei man einen Vorlauf bis 300° abschneidet, der mit dem Naphthalinöl II des Schweröls vereinigt wird. Man kann dann den ganzen übrigen Teil des Öles auskrystallisieren oder auch die Destillation bis auf einen pechartigen Rückstand durchführen. Man erhält so ein „Rohanthracen II“ und ein „filtriertes Anthracenöl II“. Letzteres bildet das gewöhnliche Handelsprodukt und geht unter verschiedenen Bezeichnungen, wie Carbolineum (Bd. III, 280), Anstrichöl u. s. w., oder dient zur Herstellung von Imprägnier-, Heiz- und Treibölen.

Nach SPILKER wurden in den letzten Jahren in Deutschland etwa 3000–3500 t Reinanthracen, meist in Form von 40–45 % igem Anthracen, hergestellt und abgesetzt, während die Menge des aus der Anthracenölfraction gewonnenen Teeröls im gleichen Zeitraum jährlich rund 250 000 t betrug.

Über die Eigenschaften und die Verwendung von Carbazol s. Bd. III, 274, über Phenanthren Bd. IX, 29.

Da die völlige Entwässerung des Rohanthracens für die Weiterverarbeitung von Wert ist, so sei hier noch auf das Verfahren des *D. R. P.* 220 214 hingewiesen. Darnach erhitzt man die Masse unter Druck auf etwa 140–180°, wobei sich das Wasser oberhalb der Schmelze flüssig abscheidet; die geschmolzene Masse wird durch einen unteren Ablauf des Autoklaven vom Wasser getrennt.

E. Das Pech. Den Rückstand der ersten Destillation des Steinkohlenteers bildet das Steinkohlenteerpech, in seinen weicheren und halbflüssigen Sorten auch Goudron oder Brai genannt. Seine Menge beträgt 50–60 % des Rohteers. Die Bezeichnung „Pech“ kommt allgemein den Destillationsrückständen unter Zersetzung destillierender organischer Substanzen zu, und es sei bezüglich der verschiedenen Sorten auf den Beitrag Pech (Bd. IX) verwiesen. Hier soll nur von dem Endprodukt der Steinkohlenteerdestillation die Rede sein. Vorausgeschickt sei noch, daß man auch versucht hat, Pech aus Steinkohlenteer auf künstliche Weise herzustellen (G. v. WIRKNER, *D. R. P.* 158 731 [1903]; COULSON, *E. P.* 2102 [1904]; WENDRINER, *D. R. P.* 170 932 [1904]; NÖRDLINGER, *D. R. P.* 163 446, 171 380; R. RÜTGERS, *E. P.* 3192 [1906]; HENNEBUTTE, *E. P.* 16182 [1905], 28689 [1906]; A. BREYDEL, *D. P. a.* B 58801 [1910]). Diese Verfahren beruhen auf der Behandlung von Teeren oder schweren Teerölen mit konz. Schwefelsäure, Luft, Sauerstoff oder Ozon unter Erhitzung; eine industrielle Bedeutung haben sie bisher nicht erlangt. Zu den künstlichen Pechen kann man in gewissem Sinne auch die weichen und mittelweichen Pechen rechnen, die aus hoch abgetriebenen, harten Pechen – wie dies häufig geschieht – durch Zusetzen von Schwerölen und Anthracenrückständen u. s. w. hergestellt werden. Dieses Verfahren wird ganz allgemein geübt und hat zu Beanstandungen nirgends geführt.

Das Steinkohlenteerpech bildet eine schwarze Masse von der Konsistenz des Waxes bis zur Glashärte. Weichpech erweicht bei 40° und schmilzt bei 50°, mittelhartes Pech bei 60 bzw. 70°, hartes bei 80–90° bzw. 90–100°; es kommen jedoch auch Hartpeche bis 150° *Schmelzp.* und darüber vor. Die Härte hängt in erster Reihe davon ab, wie weit man die Destillation in der Anthracenölfraction treibt, sodann aber auch von der Natur des Teeres, insbesondere von seinem Gehalt an

„freiem Kohlenstoff“. Letzterer reichert sich im Pech entsprechend dem Ausbringen (50–60 %) auf mehr als das Doppelte an; hierzu kommen aber noch die kohligen Zersetzungsprodukte, die sich während der Destillation je nach Art der Apparatur und des Betriebs am Boden der Blase und an den heißen Blasenwänden bzw. Heizrohren bilden. Das Weichpech läßt sich nur bei niedriger Temperatur in Stücke schlagen, die beim Aufeinanderlagern sich schnell wieder vereinigen, selbst Blöcke aus mittelhartem Pech fließen im Sommer bald zu flachen Kuchen auseinander oder schmelzen zusammen. Nur Hartpech zerfällt bei der Zerkleinerung in scharfkantige, klingende Stücke von mattem Glanz und muscheligem Bruch, die der Sonnenwärme gut widerstehen und sich leicht lagern und versenden lassen. Da aber die Hauptabnehmer für dieses Produkt, die Brikettfabriken, das mittelharte Pech vorziehen – und wohl nicht mit Unrecht –, so wird in den Kokereien und Teerfabriken auch fast ausschließlich auf solches gearbeitet. Auch aus Dickteer, d. i. den sich in den Vorlagen über den Koksöfen und Retorten absetzenden, zähen, mit Koks- und Schamotteflugstaub verunreinigten Massen, kann man unter Zusatz von geeigneten Destillationsrückständen ein durchaus brauchbares Pech herstellen. In neuerer Zeit sucht man übrigens die Bildung dieses Dickteers durch eine Spülung der Vorlagen mit Rohteer oder schweren Teerölen hintanzuhalten.

Brikettpech. Über die Bedeutung des Gehalts an freiem Kohlenstoff im Brikettpech gehen die Ansichten der Fachleute noch auseinander. Ein zu großer Gehalt, wie er häufig im Pech aus Gasanstaltsteeren gefunden wird, ist keinesfalls günstig, da er die Bindekraft des Peches herabsetzt und so einen höheren Zusatz zu Kohlenklein nötig macht; dagegen scheint ein gewisser mäßiger Gehalt daran doch vorteilhaft zu sein, weil das Pech sonst beim Erhitzen in den Pressen zu sehr auseinanderfließt und die Hohlräume zwischen den Kohleteilchen nicht genügend ausfüllt, was ein leichtes Zerbröckeln der Briketts zur Folge hat. Nach dem *D. R. P.* 101299 sollen sogar dem Hartpech noch $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{3}$ seiner Menge an Koks- oder Kohlenpulver zugesetzt werden. Der freie Kohlenstoff scheint also in physikalischer Hinsicht ähnlich wie der Sand im Mörtel zu wirken.

Extraktion des Peches. Steinkohlenteerpech wird auch als Isoliermaterial für elektrische Zwecke verwendet, sowie als Material für Elektroden. Für den letzteren Zweck eignet sich der freie Kohlenstoff des Peches, während als Isoliermittel besser die nicht leitenden, kohlenstofffreien Pechkörper verwendet werden. Man hat daher auf verschiedene Weise diese beiden Komponenten zu trennen gesucht. So löst A. LESSING (*D. R. P.* 98278) das Pech in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. in Benzol, filtriert die Lösung ab und treibt aus dem Filtrat das Lösungsmittel mit gespanntem Dampf wieder ab. Die CHEMISCHE FABRIK LINDENHOF, C. WEYL & CO., Mannheim (*D. R. P.* 213507 [1908]), verwendet Phenole aus dem Teer als Lösungsmittel, die dann durch Alkalien wieder gewonnen und aufs neue verwendet werden. Man kann auch vor der Phenolextraktion den größeren Teil der Pechsubstanzen mit Kohlenwasserstoffen entfernen und mit Phenolen nur den Rest wegnehmen, was vollständiger gelingt als durch bloße Kohlenwasserstoffextraktion. Man erhält auf diese Weise auch ein höher schmelzendes Bitumen, da sich die letzten Anteile der Phenole mittels Alkalien vollständiger entfernen lassen, als die der zur Extraktion verwendeten Kohlenwasserstoffe. Die RÜTGERSWERKE verwenden als Extraktionsmittel Naphthalin, das sich mit Wasserdämpfen leicht abreiben läßt und höher erhitzt werden kann, als leichte Teeröle. Sie erhalten auf diese Weise neben dem Kohlenstoff ein für die Herstellung von Ruß sehr geeignetes Material (*D. R. P.* 208600).

Das so erhaltene kohlenstofffreie Bitumen ist natürlich auch für Lacke und Firnisse vorzüglich verwendbar (vgl. auch *D. R. P.* 278 956 [1913], FELLER & GMELIN, Eisingen).

Destillation des Peches. Da das Pech mehr als die Hälfte des Teeres ausmacht und seine Lagerung und Versendung — insbesondere über See — infolge seiner Plastizität großen Schwierigkeiten begegnet, so hat man schon seit langem versucht, es durch Destillation in nutzbare Öle und Koks zu zerlegen. In den gewöhnlichen Teerblasen kann man die Destillation nicht so weit treiben, da die schmiedeeisernen Blasen bald durchbrennen würden und der harte Koks auch jedesmal herausgehauen werden muß, Gußeisen aber für Teerblasen infolge der Gefahr des Springens nicht verwendbar ist. Der Betrieb wurde hierbei in unerträglicher Weise gestört und verzögert, abgesehen auch von der Kostspieligkeit dieser Arbeit. Man hat daher versucht, gemauerte Muffelöfen zu benutzen, die sich aber nicht bewährt haben.

In *Dingler* 208, 371 berichtet BEHRENS über von ihm in großem Maßstabe ausgeführte Versuche, wobei er eine gußeiserne Retorte in Form eines liegenden Kastens, 4 m lang, 1,10 m weit und ebenso hoch, bestehend aus 16 Platten, die durch Flanschen und Schrauben verbunden und mit Rostkitt gedichtet waren, verwendete. Die Beschickung betrug 3 t und konnte in 3–4 Stunden abgetrieben werden. Er erhielt dabei 7–800 kg Öle, die in 2 Fraktionen aufgefangen wurden. Die erste war stark anthracenhaltig; die zweite ergab ein gutes Schmieröl bzw. Starrschmiere. Sobald $\frac{2}{3}$ des Öles überdestilliert waren, begann die Koksbildung unter starkem Aufschwellen der Masse. Gleichzeitig bildeten sich Wasserdampf, Gase und leichtsiedende naphthalinhaltige Öle; letztere nahmen gegen Ende der Destillation ab, während die Bildung von Wasserdampf und Gasen noch stieg. Zuletzt kam ein sublimiertes, rotgelbes, harziges Produkt, und auch die Gasentwicklung hörte auf. Die Retorte wurde nun geöffnet und das daraus entweichende Gas angezündet. Gewonnen wurden:

Anthracenhaltige Öle	} 27–30 %
Chrysen- und pyrenhaltige Öle	
Sublimiertes Harz	
Koks	48–52 %
Leichtes Öl	0,2 %
Gase und Wasserdampf	25–28 %

Das rohe Anthracenöl lieferte beim Behandeln mit Alkalien 3% darin löslicher, mit Schwefelsäure abscheidbarer Öle, welche bei der Destillation 8% Wasser, dann immer dickflüssiger werdende Öle und zuletzt eine durchsichtige, weinfarbene, feste Masse ergaben. Die Gase bestehen hauptsächlich aus Wasserstoff, sind schwefelhaltig und besitzen keine Leuchtkraft.

Der Koks ist bei richtiger Behandlung sehr gut; man muß aber die Temperatur der Retorte nach Beendigung der Destillation noch mindestens 8 Stunden lang auf helle Rotglut bringen. Er läßt sich dann leicht aus der Retorte entfernen, besitzt große Kohäsion, ist hellgrau, dicht und tragfähig. Er enthält nur wenig Schwefel und Asche, ist also ein idealer Hochofenkoks und auch zu Schmelzzwecken, besonders für Elektroden (s. auch A. FISCHER, *J. G.* 62, 510) und für die Herstellung elektrischer Kohlen sowie für Calciumcarbid vorzüglich geeignet. Dagegen soll das Anthracen wertlos sein.

Obwohl in den letzten Jahren die Absatzmöglichkeit für Pech gut war, so dürfte doch das Interesse für die Pechdestillation infolge des großen Bedarfs an Ölen und besonders an Schmierölen sowie in Hinsicht auf die vielseitige Verwendbarkeit des Pechkokes wieder hervortreten. Die Hauptschwierigkeit bildet hierbei die Apparaturfrage. Nach LUNGE (S. 548) soll sich in England eine von FENNER und VERSMANN angegebene Apparatur unter Verwendung von gußeisernen Retorten und Vakuum gut bewährt haben.

Einen andern Weg schlägt W. HERRMANN, Kiel, ein (*D. R. P.* 314 996 [1918]). Das Verfahren besteht darin, daß man das bei hoher Temperatur verflüssigte Pech mittels Düsen in Retorten einstäubt, die mit heißen Gasen oder überhitzten Wasserdämpfen gefüllt oder von ihnen durchströmt werden. Die Pechtröpfchen erhitzen sich bei der Durchwirbelung mit den heißen Gasen und Dämpfen sofort und geben Gase und Dämpfe bereits im Fluge durch die Retorte ab. Sie treffen in mehr oder weniger festem Zustande schließlich auf die mit festem Koks bedeckten Retortenwandungen und geben hier die Reste von Gasen und Dämpfen frei, ohne mit der Umgebung fest zu verschmelzen. Es entsteht so ein lockerer Koks, der sich leicht aus den Retorten entfernen läßt.

Die naheliegende und seit jeher geübte Maßnahme, das in der Teerblase gewonnene Pech behufs weiterer Destillation bzw. Verkokung in eine besondere Retorte überzuführen und dann unter Anwendung von Vakuum und gegebenenfalls auch von Wasserdampf abzutreiben, ist merkwürdigerweise im Jahre 1916 in Deutschland patentiert worden (*D. R. P.* 305 105 [1916]) unter der Bezeichnung „Verfahren zur Gewinnung von Schmierölen und asphaltartigen Stoffen“.

Erwähnt sei noch das *D. R. P.* 290 708 [1914] von L. ROBERT und J. IRINYI, Hamburg, „Betrieb von Staubfeuerungen mit Pechstaub“.

Prüfung. Von der Bestimmung des freien Kohlenstoffs war schon bei der Untersuchung des Rohteers die Rede. Bei seiner Bestimmung im Pech hat man nur etwas mehr von den Lösungsmitteln anzuwenden. Mittelhartes Pech soll nicht mehr als 25 bis (bei Gasteerpech) 30% in Anilin und Pyridinbasen Unlösliches (wozu auch der Aschengehalt gehört) enthalten. Weitere Anforderungen an ein gutes Brikettpech sind nach SPILKER: Der Aschengehalt soll nicht über 0,5% betragen. Der Erweichungspunkt soll nach der KRÄMER-SARNOWSchen Methode nicht unter 60° und nicht über 75° liegen. Der Verkokungsrückstand nach der Vorschrift BROOKMANN-MUCK soll nicht über 45% ergeben.

Die im Handelsverkehr hierfür übliche KRÄMER-SARNOWSche Methode ist bei Asphalt Bd. I, 632) beschrieben, worauf verwiesen wird.

Den Verkokungsrückstand bestimmt man wie folgt: Man erhitzt 1 g des fein pulverisierten Peches in einem Platintiegel von guter Oberflächenbeschaffenheit und 27–35 mm Höhe mit übergreifendem, in der Mitte mit einem 2 mm weiten Loch versehenen Deckel in der nicht unter 18 cm hohen Flamme eines einfachen Bunsenbrenners, wobei der Bodens des Tiegels sich 6 cm über der Mündung der Brennröhre befindet. Man hört mit dem Erhitzen auf, wenn sich über der Öffnung des Tiegeldeckels beim Annähern einer zweiten Flamme kein Flämmchen mehr zeigt, was schon nach wenigen Minuten der Fall sein wird.

Zur Bestimmung des Aschengehalts verascht man 1 g der Probe im Platintiegel, zuletzt unter Zuhilfenahme eines Gebläses.

Eine einwandfreie Methode zur Prüfung der Bindekraft des Brikettpeches ist bisher noch nicht gefunden worden (vgl. *Z. angew. Ch.* 1905, 954).

Bezüglich der wissenschaftlichen Methoden zur Untersuchung des Steinkohlenteerpeches und seiner Unterscheidung von anderen Pecharten s. Bd. I, 631 und besonders D. HOLDE, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl., Berlin 1920.

Verwendung. Der Pechverbrauch für die Herstellung der Briketts hängt nicht nur von der Qualität des Peches, sondern auch von der Art und von der Korngröße der zu brikettierenden Kohle bzw. Koks, Lokomotiv-Kammerlöschke u. s. w. ab. Er beträgt von 5 bis 9% des Materials. Die Brikettfabrikation hat sich besonders im rheinisch-westfälischen Revier zu ungeahnter Höhe entwickelt und in den letzten Jahren — vor dem Kriege — bis zu 600 000 t betragen. Von der heute etwa 600 000 t betragenden deutschen Jahreserzeugung an Pech dürften nach SPILKER etwa 80% zur Herstellung von Briketts verbraucht werden, allerdings nur zum Teil im Inlande.

Weiter findet das Pech Verwendung zur Herstellung des sog. präparierten Teeres, auch Dachlack genannt, der in großen Mengen zur Fabrikation der Dachpappen gebraucht wird. Man löst zu diesem Zweck das geschmolzene Pech unter Umrühren in von Wasser und Leichtöl durch Abdestillieren befreitem Teer oder in auskristallisierten Mittel- und Schwerölen. In derselben Weise werden auch andere Pechlösungen in einer für die verschiedenen Zwecke geeigneten Zusammensetzung hergestellt, wie Carbolineum, Anstrichöle, Stahlwerksteer, Firnisse u. s. w. Zur Herstellung besserer Firnisse, Eisenlacke und Anstriche benutzt man ein möglichst kohlenstofffreies Pech und leichter verdunstende Öle, wie Lösungsbenzol II, Putzöl u. dgl., wobei man auch verschiedene Zusätze, wie Asphalt, Holzteerpech, Kolophonium u. s. w., gibt, welche Härte, Glanz, Geschmeidigkeit und Haftvermögen des Firnisses verbessern sollen. Die A.-G. FÜR ASPHALTIERUNG UND DACHBEDECKUNG VORM. JOH. JESERICH, Berlin, erzeugt einen als Anstrichmittel für Eisen wertvollen Lack, der unter dem Namen Siderosthen bekanntgeworden ist, durch Zusammenschmelzen

von Ölgasteer mit Goudron und Schwefel. Durch Zusammenschmelzen von Steinkohlenpech mit Sand, Kalk, Schwefel, Asche u. dgl. bis zu klumpiger Konsistenz erhält man Massen, die zur Isolierung von Mauern, Bassins, Telegraphenkabeln u. s. w. unter dem Namen künstlicher Asphalt, Mastix u. s. w. Verwendung finden. Derartige Massen werden auch in großem Umfange zur Herstellung von Straßenbauten, Makadamfahrstraßen, als Kitt für Wasserleitungsröhren, Kanalisationsröhren u. s. w. gebraucht, während zum Teeren von Chausseen an Stelle des früher gebrauchten Rohteers der präparierte Teer verwendet wird (s. auch Bd. I, 626). Über die technische Herstellung verschiedener Pechpräparate s. E. J. FISCHER, *Kunstst.* 10, 1.

Statistisches.

	1908	1909	1910	1911	1912
Betriebe	73	90	102	104	106
Beschäftigte Personen	2997	2751	2804	2880	2821
Löhne und Gehälter (1000 M.)	3677	3772	3951	4077	4396
Verarbeitet (1000 t) Teer	812,0	908,9	983,7	1042,0	1150,3
Halbfabrikate	45,2	51,3	56,8	62,9	78,6
Erzeugt (1000 t) Teerpech	402,7	453,2	481,0	507,3	572,4
Präparierter und destillierter Teer	83,7	91,5	102,3	110,8	116,0
Schwere Öle	248,1	287,9	304,4	329,2	362,3
Naphthalin	36,4	37,2	40,5	46,8	52,2
Anthracen (auf Rein-)	4,0	3,5	3,6	4,1	3,8
Phenole und Kresole	3,7	5,5	5,0	4,5	6,7
Benzol	13,2	19,1	18,4	16,9	17,8
Toluol	2,6	2,8	2,0	2,0	1,8
Homologe Benzole	4,7	5,0	4,5	4,1	4,9
Diverse Erzeugnisse	4,6	9,3	7,9	6,7	5,4
Konz. Ammoniakwasser (NH ₃)	0,1	0,0	6,0	6,3	14,3
Schwefelsaures Ammon	1,2	1,8	2,2	2,1	2,7
Salmiakgeist	0,9	0,8			
Salmiak	0,1	0,1	0,5	0,6	0,7

Aus den letzten Jahren liegen folgende Angaben der WIRTSCHAFTLICHEN VEREINIGUNG DEUTSCHER GASWERKE über den Absatz ihrer Mitgliedswerke an Gasteer vor:

Jahr	t	Wert in M.
1912/13	93321	2517000
1913/14	104622	3297000
1914/15	124035	4020000
1915/16	158417	5328000
1916/17	176649	6176000
1917/18	205473	11188000

Über den Absatz an Benzolen und die Beteiligungsziffern ihrer angeschlossenen Werke macht die DEUTSCHE BENZOLVEREINIGUNG (GL 1914/15) folgende Angaben:

	1911 t	1912 t	1913 t	1914 t	1915 t
Beteiligungsziffer	66401	84460	111833	105392	102296
Ablieferungen	103200	126000	168000	200000	210000
Toluol (Rohware)	6011	9237	12192	12913	29006
Lösungsbenzol (dgl.)	7308	12274	12909	18715	11036

Ein- und Ausfuhr Deutsch-

	1900		1901		1902		1903		1904		1905	
	Einf.	Ausf.	Einf.	Ausf.	Einf.	Ausf.	Einf.	Ausf.	Einf.	Ausf.	Einf.	Ausf.
Z e n t n e r												
I. Steinkohlenteer	35553	32436	37508	31432	40573	29818	36788	31898	40641	32871	37292	42889
II. Steinkohlenpech	55414	4350	59488	4612	24265	5152	8603	4354	8105	4073	82461	62639
III. Benzol u. Homologe	7210	2994	7722	2259	7590	2221	8063	2981	5778	4390	8104	6559
IV. Schwere Öle	3286	10506	9268	5989	6800	5704	6759	8596	5607	12981	7264	23292
V. Naphthalin	9802	1273	12596	1260	11464	2455	14480	2332	12443	2878	11645	2735
VI. Anthracen	3894	—	3292	—	2875	153	2048	—	1229	48	1350	12
VII. Phenol												
VIII. Kresole	4225	2452	4537	3197	5154	3356	5016	3102	5266	3898	5535	5274

Die weitaus größten Mengen stammen hiervon aus den Kokereigasen.

Die Angaben über die englische Teerproduktion in den Achtzigerjahren sind (nach LUNGE) sehr schwankend. Für 1885 wird von WRIGHT die Gasteerproduktion mit 558780 t angegeben, von WILTON dagegen mit 643000 t; für 1886 wird sie von LEVINSTEIN auf 720000 t geschätzt. Für die Jahre 1900–1903 gibt RUSSIG nachstehende Zahlen für Teere verschiedener Herkunft, während die Zahlen für 1910 von der GAS LIGHT AND COKE COMPANY stammen.

	1900 t	1901 t	1902 t	1910 t
Gasteer	692 000	742 000	755 000	830 000
Hochofenteer	150 000	129 000	156 000	200 000
Koksofenteer	85 000	95 000	122 000	350 000
Zusammen . . .	927 000	965 000	1 033 000	1 380 000

Im Jahre 1917/18 betrug nach *J. Gaslight 1918*, 62 in den englischen Teerdestillationen:

	Der Teerdurchsatz	Die Pecherzeugung
In Gaswerken	1 526 209 t	721 130 t
„ anderen Destillationen	126 966 „	74 829 „
Summe . . .	1 653 175 t	795 959 t

Nach amtlichen Angaben wurden im Jahre 1915 in den Vereinigten Staaten von Nordamerika an Teer und Teerprodukten erzeugt (nach *Ch. Ind.* 1916, 432):

Teer	in 10000 Gall.	138 415	Toluol	in 1000 Gall.	624
Schwefelsaures Ammoniak „	1000 lb.	199 900	Solvent-Naphtha . . .	1000 „	196
Ammoniakwasser	1000 Gall.	10 627	Naphthalin	1000 lb.	466
Wasserfreies Ammoniak „	1000 lb.	30 002	Koks	1000 short tons	14 073
Rohes Leichtöl	1000 Gall.	13 083	Gas	1000 cbc feet	213 618
Benzol	1000 „	2 517			

Nach einem Referat in der *Ch. Ind.* 1918, 170, können die gegenwärtig in Italien bestehenden Teerfabriken jährlich herstellen:

Reines Benzol	12600 t
Toluol	2000 „
Naphthalin	3000 „
Phenol	560 „
Anthracen	560 „

was als genügend für eine zukünftige italienische Farbenindustrie bezeichnet wird.

Nach Angaben in *Ch. Ind.* 1919 betrug die englische Ausfuhr:

	1913	1917	1918
Kohlenteer, roh	cwt. 87 949	2 968	408
Kohlenteer, gereinigt	„ 3 071 432	3 029 021	969 931
Pech	„ 9 731 364	6 527 268	8 063 301
Schwere Teeröle	Gall. 36 757 792	12 310 745	1 960 213
Naphthalin	cwt. 86 053	215 656	206 521
Anthracen	lbs 564 372	2 113 649	2 240
Carbolsäure	cwt. 168 884	123 301	121 276
Benzol und Toluol	Gall. 6 654 589	11 989 363	9 894 018
Naphtha	„ 515 392	425 642	165 174
Verschiedene Produkte	cwt. 704 240	382 450	170 274
Anilinöl und Toluidin	lbs. 1 350 678	2 474 087	3 394 027
Wert insgesamt	£ 2 661 148	3 130 976	2 896 494

lands von 1900 bis 1913.

1907		1908		1909		1910		1911		1912		1913	
Einf.	Ausf.	Einf.	Ausf.	Einf.	Ausf.	Einf.	Ausf.	Einf.	Ausf.	Einf.	Ausf.	Einf.	Ausf.
Z e n t n e r													
29276	32062	21803	35236	18312	35161	21252	42318	18981	53452	16931	76584	15948	93636
20233	16891	39251	22387	28434	34810	18150	52289	42389	109718	47053	78277	27639	65672
9797	5074	7564	5964	6588	9045	7921	22275	7493	26865	7371	32481	6709	41287
7033	50801	6856	68512	9778	94416	5120	89807	2745	105037	7647	130482	5312	131524
10143	5979	8343	4181	7744	6346	4696	9229	4879	9333	6252	6749	5248	6151
2417	32	2921	152	1614	169	1142	145	1886	65	2327	596	1286	277
5276	3561	3982	4448	3805	3791	4239	3998	4804	3174	4288	3571	4155	3601
3	409	4	394	11	388	119	716	6	475	101	594	200	740

Außenhandel von Steinkohlenteer und Erzeugnissen daraus; nach R. MEERWARTH (MUSPRATT, Erg.-Bd. III, 805/06).

Jahr	Einfuhr			Ausfuhr			Einfuhr			Ausfuhr		
	t	1000 M.	Einheitswert für 1 dz M.	t	1000 M.	Einheitswert für 1 dz M.	t	1000 M.	Einheitswert für 1 dz M.	t	1000 M.	Einheitswert für 1 dz M.
Steinkohlenteer.						Steinkohlenpech.						
1880	24 868 ¹	3482 ¹	14 ¹	11 422 ¹	1713 ¹	15 ¹	2 657 ²	372 ²	14 ²	10 519 ²	1552 ²	14,75 ²
1890	35 766 ¹	2074 ¹	5,80 ¹	9 400 ¹	545 ¹	5,80 ¹	18 113 ²	2536 ²	14 ²	14 853 ²	2376 ²	16 ²
1900	35 554 ¹	1778 ¹	5 ¹	32 437 ¹	1687 ¹	5,20 ¹	55 415 ²	2694 ²	4,50 ²	4 350 ²	653 ²	15 ²
1910	21 252	638	3	42 318	1849	4,37	18 150	545	3	52 290	1958	3,74
1912	16 932	508	3	76 584	3267	4,27	47 054	1882	4	87 277	3664	4,68
1913	15 949	558	3,50	93 637	3973	4,24	27 639	1382	5	65 673	3199	4,87
Benzol, Cumol, Toluol, Xylol u. a. leichte Steinkohlenteeröle.						Naphthalin.						
1880	4830 ³	1860 ³	38,50 ³	580 ³	232 ³	40 ³	4375 ⁴	2187 ⁴	50 ⁴	266 ⁴	144 ⁴	54 ⁴
1890	7648 ³	6501 ³	85 ³	408 ³	232 ³	85 ³	2764	387	14	248	42	17
1900	7210 ³	2163 ³	30 ³	2 994 ³	347 ³	35 ³	9803	980	10	1274	217	17
1910	7921	1872	23,63	22275	1048	13,52	4697	587	12,50	9230	1568	17
1912	7372	2138	29	32 481	3112	21,09	6252	775	12,40	6749	887	13,14
1913	6710	2013	30	41 288	6851	24,02	5249	682	13	6151	648	10,53

Jahr	Einfuhr			Ausfuhr		
	t	1000 M.	Einheitswert für 1 dz M.	t	1000 M.	Einheitswert für 1 dz M.
Anthracen						
1880	4375 ⁴	2187 ⁴	50 ⁴	266 ⁴	144 ⁴	54 ⁴
1890	5957	4766	80	11	9	80
1900	3894	1168	30	1	—	30
1910	1142	121	4,50	145	137	5,54
1912	2328	279	12	596	51	8,55
1913	1286	154	12	277	20	7,21
Phenol, roh oder gereinigt.						
1910	4239	915	21,58	3998	2154	54
1912	4289	2256	53	3571	3579	100
1913	4155	1338	32,21	3602	2880	80
Kresol						
1910	120	24	20	717	247	34,50
1912	102	32	32	594	304	51
1913	201	56	28	740	364	49,18

Literatur: Allgemein: T. H. BYROM und J. E. CHRISTOPHER, Modern Coking Practice, including the analysis of materials and products. London 1910. — E. DONATH und A. LISSNER, Kohle und Erdöl. Stuttgart 1920. — FRANZ FISCHER, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle. Bd. I–III. Berlin 1915–1918. — Derselbe, Über die Mineralölgewinnung bei der Destillation und Vergasung der Kohlen. Berlin 1918. — Derselbe, Über den Stand der Kohlenforschung mit besonderer Berücksichtigung der Destillation bei niedriger Temperatur. Halle 1919. — J. FULTON, Coke, a treatise on the manufacture of coke and the saving of by-products. II. Ed. Scranton 1905. — W. GLUUD, Die Tieftemperaturverkokung der Steinkohle. Halle 1919. — J. E. JUNGE, Die nationale Auswertung der Kohle. Berlin 1909. — G. LUNGE und H. KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks. 5. Aufl., Braunschweig 1912. — MARQUISAN, Goudron de houille. 1883. — MILLS, Destructive distillation. 1887. — MUSPRATT, Enzyklopädisches Handbuch der technischen Chemie. 4. Aufl., 1905, Bd. VIII, Steinkohlenteer, Ergänzungsband III, Braunschweig 1917. — O. RAU,

¹ Teer überhaupt. — ² Pech, außer Asphalt. — ³ Leichte Steinkohlenteeröle. — ⁴ Enthält Anthracen und Naphthalin.

Die Fortschritte in der Gewinnung der Nebenprodukte beim Kokereibetrieb. *St. u. E.* 1910, 29, 30 (Sonderabdruck). — G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe. 2. Aufl., Braunschweig 1886–1890. — SIMMERSBACH, Die deutsche Koksindustrie in den letzten 10 Jahren. Düsseldorf 1904. — A. SPILKER, Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle. 2. Aufl., Halle 1918. — G. THENIUS, Die technische Verwertung des Steinkohlenteers. 1878. — Sir EDWARD THORPE, A Dictionary of applied Chemistry. London 1912/13. — Besonderes: G. AUERBACH, Anthracen und seine Derivate. 1880. — M. BALLO, Das Naphthalin und seine Derivate. — G. FRANKE, Handbuch der Briktbereitung. 1910. — HAUSENFELDER, Teerölverwertung für Heiz- und Kraftzwecke. *St. u. E.* 1912, 772. — D. HOLDE, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette. Berlin 1919. — H. KÖHLER, Carbonsäure und Carbonsäurepräparate. Braunschweig 1891. — H. KÖHLER und E. GRÄFE, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. Braunschweig 1913. — S. METZGER, Pyridin, Chinolin und deren Derivate. 1885. — M. PHILIPP, Das Pyridin und seine nächsten Derivate. 1889. — A. REISSERT, Chinolin und seine Derivate. 1889. — A. RISPLER, Die Großindustrie des Steinkohlenteers. *Ch. Ztg.* 1910, 201, 279, 280, 349, 545, 730, 747, 1074, 1089. — W. SCHÖMBURG, Verwendung des Teeröls für Krätfmaschinenzwecke und industrielle Feuerungsanlagen. GEBR. BÖHMISCHE Sammlung, Heft 122. — TEICHMANN-BROSS, Ölfeuerungsbetriebe mit besonderer Berücksichtigung der Steinkohlenteeröle für Metallschmelzöfen. *St. u. E.* 1911, 843. — M. WEGER, Seltener und Reinpräparate des Steinkohlenteers. *Z. angew. Ch.* 1909, 338, 391.

M. Wendriner.

Steinöl ist eine veraltete Bezeichnung für Erdöl (Bd. IV, 618).

Steinzeug s. Tonwaren.

Stellit ist der Name von Legierungen, die in den letzten Jahren in Amerika auf den Markt gebracht wurden und die sich durch eine außerordentlich hohe Widerstandsfähigkeit gegen Säuren auch hoher Konzentration auszeichnen; sie werden außerdem zu Werkzeugen verarbeitet, die noch bessere Eigenschaften aufweisen als unser bester Schnelldrehstahl. Die Versuche für die Ausbildung der neuen Legierungen sind in erster Linie durchgeführt von HAYNES. Die Grundlage für die Zusammensetzung des Stellits ist die Legierung Chrom-Kobalt, wobei dem Gemisch dieser beiden Metalle noch Wolfram oder auch Molybdän zugesetzt wird. Den Hauptbestandteil der Legierung bildet aber in den meisten Fällen das Kobalt. Beispiele für die Zusammensetzung sind: Kobalt 65 %, Wolfram 20 %, Chrom 15 % und Kobalt 70 %, Chrom 25 %, Wolfram 5 %. Der Wolframgehalt kann allerdings in einzelnen Fällen bis zu 50 % steigen. Die Formgebung der Legierungen geschieht in den meisten Fällen durch Formguß; jedoch sind manche Zusammensetzungen auch schmiedbar. Verwendung findet Stellit in der chemischen Industrie an Stellen, wo es auf hohe Widerstandsfähigkeit gegen Säuren ankommt — es ist Aussicht vorhanden, daß es mindestens teilweise in dieser Beziehung zu einem sehr brauchbaren Platinersatz wird —, ferner soll es für chirurgische Instrumente gebraucht werden. Andererseits wird es ausgebildet zu einem Material zur Herstellung von Metallbearbeitungswerkzeugen auf Grund seiner den Schnelldrehstahl noch übertreffenden Schneidfähigkeit auch bei starker Erhitzung infolge größter Beanspruchung.

E. H. Schulz.

Stempelfarben s. Graphische Farben, Bd. VI, 371 sowie Tinte.

Stereotypmetalle für den Druckereibetrieb sind Legierungen des Bleies meist mit Antimon oder auch noch mit kleinen Zusätzen von Zinn. Die Zusammensetzung schwankt je nach der gewünschten Härte, die umso größer ist, je höher der Antimon- und Zinngehalt ist. KAISER gibt folgende Zusammensetzungen an:

	Blei	Antimon	Zinn		Blei	Antimon	Zinn
Harte Legierungen . . .	70	23	7	Weiche Legierungen . .	80	20	
	74	20	6		76	20	4
					90	10	—

E. H. Schulz.

Sachregister zum X. Band.

A.

- Abblasen 545.
- Abdeckerfett 351, 368.
- Abfall-lauge 615.
 - stärke 586.
- Abfüllmaschine 99, 381.
- Ablaufkasten 245.
- Abrasit 81.
- Abrichtung 362.
- Abschwefeln 481.
- Absorptions-apparate
 - 295, 300, 304, 305, 310, 312, 313.
 - kohle 116, 117.
 - türme 310, 312.
- Abstrich 465, 466.
- Abzapfverfahren 449.
- Abrzug 469.
- Acceptor 203.
- Acenaphthen 662, 665, 667, 698, 701.
- Acet-aldehyd 33.
 - anilid 179.
- Aceton 600, 667, 702.
- Acetonitril 667.
- Acetophenon 667.
- Acetylchlorid 174, 321, 323.
- Acetylen 6, 513.
 - tetrachlorid 505.
- Achat 518.
- ACHESON-Graphit 90.
- Achtelsystem 449.
- Acidol-blau 35.
 - braun 35.
 - grün 36.
 - schwarz 36.
- Acidur 269, 271, 514.
- Acidylscopoline 533.
- Acridin 667, 701.
 - basen 701.
- Adhäsionsverteilung 45.
- Adipin-äthylestersäure 339.
 - säure 338.
- Aerolyt 30.
- Afridölseife 378.
- Agalmaschwarz 36.
- Agglutination 405.
- Agglutinierende Sera 405.
- Agglutinine 404, 425.
- Akkumulatorensäure 315.
- Akmegebl 36.
- Alarmapparate 395.
- Alaun 125, 625.
- Albargin 500.
- Albit 523.
- Albumin 627.
- Albumosen 377, 501.
- ALEXANDERSCHER Des-
odorisierungsapparat 547.
- Alizarin-blau 173.
 - blauschwarz 173.
 - cyanin 34.
- Alkali-bromid 496.
 - feldspate 522.
 - jodid 498.
 - manganat 10.
 - metaplatinat 10.
 - seife 88.
 - selenid 396.
 - stärken 582.
 - stearat 517.
 - sulfid 183.
 - thiocarbonat 183.
- Alkohol 6, 183, 376, 545, 600.
- Alkohole 657.
- Alkylcarbazole 181.
- Allergie 413.
- Allochthonie 625.
- Allylsenföl 398, 399.
- Altdeutsche Kernseife 368.
- Alter Mann 638.
- Aluminium 38, 44, 53, 145, 339, 497, 502, 503, 535.
 - becherverfahren 576.
 - bronze 38, 339.
 - chlorid 142, 322.
 - hydrosilicate 524.
 - hydroxyd 160, 165, 383.
 - Kaliumsulfat 125.
 - linoleat 435.
 - oxyd 81, 313.
 - palmitat 435.
 - resinat 432, 435.
 - sikkative 435.
 - silicate 521, 522.
 - sulfat 2, 165, 246, 281, 313, 314, 619, 621.
 - sulfid 326.
 - sulfit 165.
- Alumino-dikieselsäuren 521, 523.
- hexakieselsäuren 522, 523.
- monokieselsäure 521.
- tetrakieselsäure 522, 523.
- trikieselsäuren 522, 523.
- Alundum 81.
- Alypin 80.
- Amalgam 443.
- Amalgamationsprozesse 474, 475.
- Amboceptoren 404, 426.
- Ameisensäure 390, 565, 567, 582, 600.
- Amethyst 518.
- Amidon 581.
- Aminoazo-benzol 580.
 - toluol 580.
- Amino-dimethylanilin-thiosulfosäure 179.
- kresolsulfosäure 35.
- mercaptane 176.
- Amino-oxy-diphenylamine 177.
- phenazine 180.
- thiodiphenylamin-mercaptane 177, 178.
- Aminophenole 177, 181.
 - phenolsulfosäure 34, 323.
 - phenylmercaptan 176, 179.
 - sulfonsäuren 201.
- Ammoniak 60, 71, 72, 76, 116, 166, 228, 314, 322, 364, 495, 496, 501, 517, 600, 629, 633, 660, 667, 706, 707.
 - albumose 500.
 - seife 89, 90.
 - soda 353.
 - verseifung 364.
- Ammonium-carbonat 32, 416, 667.
 - chlorid 496, 600, 667, 671.
 - cyanat 667.
 - disulfid 329.
 - oleat 345, 347.
 - persulfat 368.
 - polysulfid 123.
 - pyrosulfid 166.
 - sulfat 69, 72, 75, 166, 314, 326, 417, 421, 696, 706, 707.
 - sulfid 329, 667.
 - sulfit 166.
 - thiosulfat 123.
- Amphibole 524.
- Amylalkohol 59.
- Amylopektin 581.
- Amylose 581.
- Amylum 581.
- Anaphylaxie 413.
- Anatto 567.
- Andalusit 523.
- gruppe 522.
- Anhydratzucker 611.
- Anhydrit 132, 133, 157, 159, 214.
- Anhydrosilicate 522.
- Anhydrous sugar 611.
- Anilin 116, 176, 335, 632, 667.
 - grau 494, 580.
 - öl 707.
- Anodenschlamm 391, 392.
- Anrösten 481.
- Ansiadeprobe 441.
- Anstrichöle 702, 705.
- Anthracen 388, 633, 656, 661, 662, 665, 667, 701, 704, 706, 707, 708.
 - blauschwarz 34.
 - chromviolett 35.
 - gelb 34.
 - öl 660, 661, 662, 663, 666, 667, 674, 675, 698, 701, 704.
- Anthracylchrombraun 34.
- Anthraknose 61.
- Anthranilsäure 35.
- Anthrazit 507, 626, 631, 636, 648, 649.
- Antibakterielle Immun-
stoffe 403.
 - Sera 404, 425.
- Antibotulismuserum 420.
- Antichlor 164.
- Anticholeraserum 427.
- Antidysenterieserum 423.
- Antimon 62, 196, 197, 290, 457, 466, 502, 709.
 - chlorid 174.
 - erze 442.
 - fahlerz 440.
- Antimonit 331.
- Antimonsilber 440.
 - blende 440.
- Antimon-trichlorid 481.
 - trisulfid 327, 477.
- Antipneumokokken-
serum 427.
- Antistaub 615.
- Antistoff 615.
- Antistreptokokkenserum 427.
- Antitoxine 403, 404.
- Antitoxineinheit 406.
- Antitoxische Immun-
stoffe 403.
 - Sera 403, 405.
- Antituberkuloserum 427.

- Antityphusserum 427.
 Antozon 5.
 Apatit 504.
 Apfelsäure 547.
 Apoatropin 529, 532.
 Apocopolamin 534.
 Aquadag 91.
 Arachinsäure 577.
 Arachisöl 549.
 Argentinamin 500, 501.
 Argentan 442.
 Argon 4.
 Argirie 500.
 Aromabildner 565.
 Arastras 477.
 Arrowroot 597, 602.
 Arsen 196, 264, 289, 313,
 315, 316, 457, 466, 481,
 508, 580.
 — **erze** 442.
 Arsenik 55, 61, 80, 396;
 s. auch Arsenitrioxyd.
 — paste 61.
 — pillen 62.
 — präparat 57.
 — weizen 62.
 Arsen-kies 440.
 — pentoxyd 289.
 — präparate 55.
 — säure 56.
 — silberblende 440.
 — trichlorid 481.
 — trioxyd 219, 290; s.
 auch Arsenik.
 — trisulfid 477.
 — wasserstoff 292, 316,
 327.
 Asbest 46, 242, 247, 524,
 620, 623.
 Äscher 354.
 Aski-Apparat 31.
 Asnicat 56.
 Asphalt 37, 144, 615, 622,
 705.
 — künstlicher 706.
 — öle 615.
 Aspiratoren 34.
 Assimilation der Fette 538.
 Astra-Kirnmachine 568.
 — Riffelwalzmaschine
 573.
 Atem-einsatz 109, 112,
 117.
 — filter 114.
 Äther 6, 325.
 Äthionverfahren 191.
 Äthyl-benzol 667.
 — benzylanilinsulfo-
 säure 37.
 Äthylene 143.
 — chlorhydrin 143, 580.
 — diamin 500, 501.
 Äthylenglykol 580.
 — monosalicylat 580.
 Äthyl-grün 529, 539.
 — toluidin 430.
 Atmungs-apparat 30.
 — maske 110.
 Atropin 529, 530, **531**.
 — brommethylat 533,
 534.
 — sulfat 531.
 — valerianat 532.
 Ätz-baryt 135; s. auch
 Bariumhydroxyd.
 — kali 347, 353; s. auch
 Kaliumhydroxyd.
 — kalk 55, 56, 60, 61;
 s. auch Calciumoxyd.
 — natron 347, 353.
 Augenglasfassung 112.
 AUGUSTIN-Prozeß 483,
 486.
 Auronalfarbstoffe 174,
 175.
 Ausatmungsventile 112,
 118.
 Ausblastopf 238.
 Ausheber 361.
 Ausbebeverfahre 449.
 Ausstellkrätze 465.
 Ausstechen 370.
 AUSTIN-Verfahren 453.
 Auswaschstation 585.
 Autochthonie 65.
 Autolot 62, 528.
 Automobilöle 85.
 Autoxydator 7, 203.
 Aventurin 518.
 Azidinechtgelb 535.
 Azinblau 534, 580.
 Azogrenadin 535.
 Azurin 56, 60.
- B.**
- BABROWSKISCHER Schwe-
 felfofen 151.
 Backkohle 635, 660.
 Backöle 536.
 Bactericide Sera 403.
 Bakteriolytische Sera 403,
 404.
 Bakterioproter Index
 405.
 Bakteriotropine 404, 405,
 426.
 Balancierapparat 239.
 Balate 126.
 Bananenstärke 597.
 Barium-acetat 617.
 — carbonat 62.
 — chlorid 56, 617.
 — oxyd 10, 31.
 — pentasulfid 142.
 — permanganat 501.
 — resinat 432.
 — salze 55.
 — silicid 505.
 — stearat 617.
 — sulfat 125.
 — sulfhydrat 135.
 — sulfid 135, 142, 265,
 325, 327, 328.
 — sulfat 146, **166**.
 — superoxyd 9, 10, 343.
 — trisulfid 143.
 Baryt-pillen 62.
 — weiß 430.
 Basaltlava 277.
 BASF-Absorber 295.
 — Kontaktrohr 294.
 — Schwefeltrioxyd-
 darstellung 292.
 Bassiaöl 616.
 Bast 620.
 BATEMANN'SCHER Kolon-
 nenapparat 547.
 Batist 114.
 — maske 113.
 BAUDOUINSCHER Reaktion
 538, 577.
 Baumöl 86, 548.
 Baumwollblau 344, 534.
 Baumwolle 620.
 Baumwoll-saatöl 351, 352,
 372, 547, 549, 563;
 s. auch Cottonöl.
 — samenöl 537, 544, **550**,
 556, 558, 577.
 — samenstearin 550.
 — stearin 554, 556, 558,
 563.
 Bauxit 134, 135, 314.
 Becherapparate 274.
 Behensäure 559.
 Beleuchtungseinschal-
 tung 395.
 Belladonna 529.
 BELLIER'SCHE Reaktion
 577.
 Benetzungsfähigkeit 331.
 BENKERSCHES Siebfilter
 230.
 Benzaldehyd 375, 469.
 — sulfosäure 170.
 Benzalgrün 535.
 Benzenylaminothio-
 phenol 179.
 Benzin 179.
 Benzin 6, 73, 75, 84, 95,
 103, 378, 436.
 — seife 347.
 Benzoate 579.
 Benzoesäure 179, 499, 567,
 579, 689.
 Benzol 55, 60, 104, 136,
 321, 378, 382, 621, 632,
 633, 656, 658, 661, 662,
 665, 667, 686, 706, 707,
 708.
 Benzole 684, 706.
 Benzol-preise 657.
 — sulfochlorid 321.
 — waschöle 699.
 Benzonitril 667, 689.
 Benzoylchlorid 179, 321,
 323.
 Benzyl-acetat 375.
 — anilin 179.
 — chlorid 323.
 Benzylidencoluylen-
 diamin 179.
 Bergamottöl 375.
 Berge 637.
 Bergkrystall 503, 518, 520.
 Berlinerblaubrühe 61.
 Bernstein 37.
 — säure 338.
 Berührungsgifte 54.
 Berzelianit 391, 393.
 BERZELIUS'SCHE Schwefel-
 säuretheorie 204.
 Betain 565.
 BETTENDORFSCHER Re-
 aktion 316.
 BIDWELL'SCHE Selenzelle
 394.
 Biebricher Scharlach 62.
- Bienenwachs 80, 101, 104,
 105.
 Bildübertragung 395.
 Bims-kies 117, 620.
 — stein 80, 282, 291.
 Binsen 620.
 Biphenylenoxyd 698.
 Birkenteeröl 104.
 Bisalz 484.
 Bisulfate 313.
 Bisulfite **165**.
 Bittersalz 125.
 Bitterspat 631.
 Bitumen 143, 704.
 — schiefer 63, 76, 77.
 Bitumierung 626.
 Black Leaf 61.
 BLAIR'SCHER Schwefelfofen
 148.
 Blankit 343, 367.
 Bläser 642.
 Blau 580.
 Blaue Säure 239.
 Blau-öl 74.
 — säure 55, 57, 116, 145,
 497.
 Blei 24, 38, 41, 43, 53,
 196, 197, 339, 387, 391,
 430, 441, 443, 446, 448,
 465, 476, 481, 484, 499,
 502, 580, 581, 709.
 — acetat 56, 80, 328, 436,
 617, 619.
 — amalgam 476, 478,
 479.
 — antimoniat 466.
 — Antimon-Legierung
 387.
 — arseniat 56, 466.
 — azid 323.
 — borat 431, 432, 436.
 Bleicherde 524.
 Bleichlorid 454, 478.
 Bleichsoda 382.
 Blei-gelb 461, 465.
 — glanz 131, 208, 213,
 331, 335.
 — glätte 430, 431, 432,
 435, 436, 440, 442, 469.
 — hauben 268.
 Bleikammerkrystalle 201,
 233, 236; s. auch Nitro-
 sylschwefelsäure.
 Bleikammern 199, 208,
 223, 232, 249.
 Bleikammer-schlamm
 391.
 — verfahren **222**.
 Blei-Kupfer-Legierung
 447.
 — leder 466.
 — linoleat 431, 432, 433,
 436, 447.
 — lötlung 199, 223.
 — manganat 431, 432.
 Blei-Mangan-Kobaltresi-
 nat 434.
 — linoleat 431.
 — resinate 431.
 — Sikkative **434**.
 Blei-nitrat 617.
 — oxyd 9, 446, 461.
 — papier 328.

- Blei-pfannen 265, 266.
 — pumpe 458.
 — rauch 470.
 — resinat 431, 432, 436.
 — rohrkühler 155.
 — solenit 391.
 — sikkative **432**.
 — Silber-Legierung 443, 445.
 — Silber-Schmelzdiagramm 449.
 — silicate **523**.
 — stearat 617.
 — stein 442.
 — sulfat 264, 392.
 — sulfid **166**.
 — terebine 436.
 — weiß 80, 436.
 — Zinkresinat 434.
 — Zink-Schmelzdiagramm 455.
 — zucker 431, 432, 433, s. auch Bleiacetat.
 Blicksilber 443, 444, 466, 471.
 Blindenlesemaschinen 395.
 Blinkgerät 32.
 Blumen 471.
 — gartenschädlinge 53.
 Blut 641.
 Bogheadkohlen 635.
 Bohr-öl 89, 384.
 — paste 371, 383.
 Bolus 99.
 BÖMERsche Schmelzpunktsdifferenz 577.
 Bonbonsirup 610.
 Bor 313.
 Borate 577.
 Borax 55, 330, 396, 433, 441, 446.
 Bordelaiserbrühe 56, 60.
 Borneol 335.
 Borsäure 199, 567, 577.
 — seife 377.
 Borultramarine 122.
 Böse Wetter 641.
 BOSS-Prozeß 477, 479.
 Botulismus 420.
 — antitoxin 422.
 — toxin 421.
 Bourette 341.
 Bourre 340.
 Brai 702.
 Brandschiefer 66, 635.
 Brandsilber 443, 444.
 Bratschmalz 556.
 Bratöle 536.
 Brauerpech 89.
 Brauneisenstein 625.
 Braunkohle 186, 626, 636.
 Braunkohlenteer 88, 615, 658.
 Braunsenf 397.
 Braunstein 89, 282, 396, 430, 431, 433, 436.
 Brausen 47.
 Brennergehäuse 700.
 Brennöl 73, 74.
 Brikkett-pech 703.
 — presse 640.
 Brikkets 705.
 Brillant-doppelschlarlach 62.
 — orange 62.
 — phosphin 400.
 Brom 496, 501, 567.
 — silber 440, 495.
 — stearinsäure 616.
 Bronil 615.
 Bronzen 38, 41, 78, 82, 339, 442, 443.
 Broyeuse 373.
 Bruchreis 596.
 Brucin 316.
 Brunoleine 436.
 Bruträume 340.
 DE BRUYNScher Desodorisierungsapparat 546.
 — Formapparat 553.
 BYRON-Retorte 71.
 Bucheckernöl 352, 552.
 Buchenholztee 89.
 Büchsenatmer 112, 119.
 Büffelbutter 562.
 Burgunderbrühe 56, 60.
 Bürstenzylinder-Auswaschapparat 585, 586.
 — siebe 585.
 Butter 536, 537, 540, 541, **560**, 562.
 — aroma 565.
 — farbe 567.
 — fett 536.
 — milch 565.
 — öl 551.
 — säure 547, 566, 616.
 Butterschmalz 541, 562.
 Butylthiophen 78.
 Byssus 343.
 C.
 Cachou de Laval 175.
 Cadmium 499.
 — acetat 328.
 — resinat 432.
 — sulfid 395.
 Cagoulen 113.
 Calcarelli 126.
 Calcaroni 126.
 Calcit 331.
 Calcium 145, 502, 504.
 — bisulfid 166.
 — carbid 166.
 — carbonat 9, 64, 313, 506.
 — chlorid 99, 117, 501, 505, 582, 615.
 — fluorid 516.
 — hydroxyd 313, 383, 485.
 — metasilicat 159.
 — orthosilicat 159.
 — oxyd 117, 133, 159, 313; s. auch Kalk, Atzkalk.
 — pentasulfid 485.
 — phosphat 98, 99.
 — plumbat 9.
 — polysulfid 57.
 — resinat 432, 435.
 — selenit 395.
 — sikkative **435**.
 Calcium-silicate **523**.
 — silicid 504.
 — stearat 617.
 — sulfat 98, 125, 157, 435; s. auch Gips, Anhydrit.
 — sulfid 125, 130, 131, 132, 133, 134, 146, 157, 158, 325, 327, 337, 483, 484, 4-5.
 — sulfid 146, 153, **166**, 213.
 — thiosulfat 483, 484.
 Californische Brühe 57, 61.
 CALLOWS Flotationsapparat 333.
 Campher 145, 237, 322, 325.
 — ersatzmittel 339.
 Canangaöl 375.
 Candle 635.
 — tar 617.
 Cannelkohlen 635.
 Capillärsirup 608.
 Capronsäure 566.
 Caprylalkohol 338.
 Caput mortuum 281.
 Carbazol 181, 665, 667, 701.
 — indophenol 181.
 Carbolineum 55, 59, 61, 621, 702, 705.
 Carbol-öl 685, 690, 693.
 — säure 60, 656; s. auch Phenol.
 Carborundum 81, 160, 503, 507, 516.
 Carbosilit 81.
 Carminnaphthol 580.
 Carnallit 156.
 Carnaubawachs 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 384.
 CAROSche Säure 321, 323.
 Carotin 567.
 Casein 100, 375, 377, 385, 562, 567, 622, 627.
 Cassavastärke 597.
 Cassiaöl 375.
 Catechu 89.
 Cazoprozeß 476, 478.
 Cazos 478.
 Cellon 112.
 Cellulose 323, 581, 607, 627, 629, 632.
 Cer 502.
 Cerasinrot 62.
 Ceres 552.
 Ceresin 105, 574.
 Ceroxyd 306.
 Cetyl-acetessigester 616.
 — malonsäure 616.
 Chalcedon 518.
 CHALDRON-Prozeß 476.
 Chalkomenit 391.
 Chaulmugrasäure 544.
 Chilenische Mühlen 477.
 Chinasäure 430.
 — anhydrid 430.
 Chinolin 174, 632, 665, 667, 698.
 — basen 662, 689, 701.
 Chlor 55, 116, 142, 174, 314, 322, 392, 438, 497, 501, 517, 600.
 — argyrit 496.
 — benzaldehyd 430.
 — benzoessäure 174.
 — dinitrobenzol 177.
 — essigsäure 323.
 — hydrin 143.
 Chlorierende Röstung 479, 480.
 Chlorin 535.
 Chloritgruppe 522.
 Chlor-kalk 9, 335, 353, 392, 600.
 — kohlenensäuremethyl-ester 58.
 Chloroform 236, 632.
 Chlorophyll 583.
 Chloroplasten 583.
 Chlorphenol 323.
 — Quecksilber 59.
 Chlor-pikrin 55, 59, 117.
 — schwefel 140, 142, 481.
 — silber 440, 496.
 — sulfonsäure 174, **320**.
 — wasserstoff 199, 321.
 Choleinsäure 537.
 Cholera 402.
 Cholesterin 577.
 Cholin 565, 616.
 Chrom 313, 502, 514, 709.
 — alauin 527.
 — beize 621.
 — bisulfid **168**.
 — chlorür 32, 33.
 — eisen 313.
 — Kobalt-Legierung 709.
 — oxyd 282, 306, 313.
 — resinat 432.
 — säure 527.
 — sulfat 306.
 Chrysen 665, 667, 704.
 Chysopras 518.
 Citrin 518.
 Citronellöl 104.
 Citronensäure 547, 600.
 Citronin 182.
 CLAUDES Sauerstoffgewinnungsverfahren 18.
 — Trennungsapparat 19.
 Clausmannit 391.
 CLAUS-Ofen 134.
 Clayton-farbstoffe 175.
 — tuchrot 581.
 Clupanodonsäure 350, 559.
 Coaliteteer 664.
 Cocain 80.
 Cocos-butter 552.
 — fett 537, 538, 545, 548, **552**, 554, 556, 558, 563, 564, 568, 577.
 — fettsäure 384.
 — nußöl 552.
 — öl 346, 350, 351, 352, 365, 367, 369, 370, 374, 376, 552.
 — olein 553.
 — seife 345, 353, 372, 376.
 — stearin 548, 553, 565.

Colcothar 281.
Cölestin 125.
Colgate-seife 374.
Complement 404.
Compound lard 556, 562
– reiben 584.
Confectioners-glucose
610.
– test 610.
Cotton-öl 346, 545, **550**,
563, 567.
– stearin 548, 550, 568.
COTTRELL-Verfahren
222.
COUFFINHAL-Press 640.
Cristobalit 519.
Crookesit 391.
Cumarin 566.
Cumaron 71, 667, 686,
698.
– harz 430, 686.
Cumol 708.
Cuprihydroxyd 170.
Cuprocuprisulfit 170.
Cuprosa 56.
Cuproxanthogenat 190.
Curcuma 567.
Cuvelage 636.
Cyanamid 330.
Cyanid-laugerei 487.
– prozeß 483.
Cyankohlensäuremethy-
l-ester 58.
Cyanol 35.
Cyclohexanon 338.
Cyclon 58.
Cyclopentadien 667, 685.
Cymol 658.

D.

Dachlack 705.
Dämpfen 545.
Dampf-grün 534.
– schmalz 555, 556.
– turbinenöle 85.
Darmsaft 537.
Darren 447.
DAVYsche Sicherheits-
lampe 642, 643.
Dehydrothiolutidin 178,
179.
Dekandisäure 338.
Demargarinieren 547.
Deniers 341.
DENIGESsche Farbreak-
tion 385.
Denitrierung 240.
DEPLACE-Ofen 217.
Desodorisierung 545.
Desoxycholsäure 537.
Destillations-anlage 457.
– apparat 678.
Destillatolein 61.
Deutscher Treibherd 466,
467, 468.
– Treibprozeß 467, 469.
Dextrin 55, 56, 100, 582,
583, 601, 607, 608, 610,
611, 612.
Dextrosaccharin 612.
Dextrose 606.
Diaminophenol 177.

Diäthyl-aminobenzoyl-
chlorid 37.
– barbitursäure 535.
Diatomeenfett 520.
Diatomit 115, 116, 117.
Diazinblau 534.
Diazoaminotoluol 580.
Dicalciumsilicat 524.
Dichlor-benzol 136, 335.
– diäthylsulfid 143.
Dichlordimercapto-
hydrochinon 179.
– methylviolett 180.
Dichlorhydrin 143.
Dichtungsrahmen 111.
Dickteer 703.
Dicyonemaschiefer 66.
Dicyan 145, 497.
Dicyclopentadien 667.
Didymoxyd 306.
Differenzzahl 577.
Digitonin 577.
Dihydro-benzol 667, 685.
– mesitylen 657.
– toluol 632.
Dihydroxylaminsulfo-
säure 206.
Dihydroxylol 632, 657.
Dijodphenolsulfosäure
535.
Dikafett 554, 577.
Dimagnesiumsilicat 524.
Dimercaptotoluol 180.
Dimetakiselsäure 522.
Dimethylamino-benzal-
dehyd 37.
– benzoylchlorid 37.
Dimethylanilin 321.
– sulfosäure 321.
– sulfurtrioxyd 321.
Dimethyl-chinolin 667.
– diaminomethylacridi-
niumnitrat 400.
– fuchsin 37.
– naphthaline 698.
– phenylendiamin 328.
– sulfat 581.
Dinatriumphosphat 501.
Dinitro-oxydiphenylamin
175, 180.
– phenol 175, 177, 180,
323.
Dioline 658.
Diorthokieselsäure 522.
Dioxynaphthylmethan
401.
Diphenyl 667, 698.
– amin 177, 316, 388.
– thioharnstoff 191.
Diphenylenoxyd 665.
Diphtherie 402.
– bacillen 406.
– serum **405**.
– toxin 406.
Diplosal 174.
Diskrasit 440.
Distearin 618.
Disthen 523.
Disulphydroanthrachry-
sondisulfosäure 34.
Dithion 143.
Dithiosalicysäure 143.
Dochtöler 96.

Doloment 618.
Dolomit 166, 625.
Doppel-brillantscharlach
62.
– reismühle 596.
– ring 263.
Doppioni 126.
DRÄGER-Apparate 28.
Drägerogen 30.
Drägerolyt 30.
Drehrosfilter 221.
Dreischichteneinsatz 117.
Drittelsilber 495.
– system 449, 450, 451.
Druck-heber 40.
– verteiler 49.
Druseserum 427.
DUFOURsche Lösung 60.
Duralit 615.
Durament 618.
Durchlaufverteiler 47.
Durchwachsen (von Seife)
372.
Duriron 514.
Duro 667.
DURON-sche Kalotten
277.
– sches Turmsystem 261.
Dürrez 442.
Düsenregler 44.
Dynamoble 84.
Dysenterie 423.
– antitoxin 424.
– serum, polyvalentes
424.
– toxin 423.

E.

Eau céleste 60.
Echt-gelb 36, 375, 534.
– säureponceau 36, 62,
344.
– seidenrot 344.
– wollgelb 36.
ECKELTSche Schwefel-
kohlenstoffanlage 186.
Eieröl 108.
Eigelb 108, 566.
Einatmungsventile 118.
Eintränken 446.
Eintränkprobe 441.
Eisen 31, 41, 144, 196,
313, 320, 325, 339, 446,
476, 477, 478, 479, 502,
505, 506, 507, 535, 581.
Eisenbahnachsenöle 92.
– wagenöle 85, 91.
Eisen-carbonate 625, 631.
– chlorür 326.
– disulfid 124, 125, 209.
– glimmer 548.
– kies 208, 440.
– oxalat 31.
– oxyd 8, 31, 81, 131,
281, 282, 290, 306, 309,
396, 510, 518, 631.
– phosphat 589, 610.
– resinat 432.
– silicid 505.
– somatose 535.
– sulfat 306, 600.
– sulfid 140.

Eisen-sulfit **168**.
– vitriol 55, 57, 59, 61,
125, 625.
Eismaschinenöle 84.
Eiweiß 388.
Eklipsfarbstoffe 175.
Elaidinsäure 616.
Elain 95.
Elektrische Entstaubung
222.
Elektrisches Auge 395.
Elektroden 512.
Elektrolyseur
SCHUCKERT 25.
Elektrolyte, kolloide 345.
Elektrorubin 81.
Elsässer Verfahren 591.
Emulgierbare Öle 89.
Emulgiervorrichtung
568, 569, 570.
Emulseure 259.
Emulsionsbildner 565,
566.
Endotoxin 423.
Enesol 1.
Engelrot 281.
Englischer Treibherd
466, 472.
– Treibprozeß 472.
Englischrot 281.
Entsilberungskessel 458.
Enzyme, tryptische 383.
Eosin 396.
Epeu 1.
Ephygri 615.
Epidotgruppe 522.
Erdalkalisulfide 142.
Erdfarben 430.
Erdgas 133.
Erdnußöl 351, 369, 543,
549, 550, 556, 558,
563, 577.
– stearin 548, 549.
Erdöl 615, 630; s. auch
Petroleum.
– pech 86.
Eriaseide 343.
Erioglaucin 35.
Ernährung 537.
Erstarrungspunkt 82.
Erucasäure 352, 538, 559.
Erythrocyten 404.
Eschweiger Seife 367.
Esilit 269.
Essekohlen 635.
Essigsäure 33, 323, 547,
600, 616.
– anhydrid 143, 144,
321, 323, 499, 517, 583.
Eucalyptusöl 335.
Eugenglanz 440.
Eukairit 391.
Euphorbium 80.
Eupolin 383.
Eusariol 59.
Eutektikum 82.

F.

FABER DU FAURScher
Ofen 462.
Fächerdeckel 50.
Fagaraseide 343.

- Fahlerze 440.
FALDING-Bleikammer 256, 257.
Falkenauge 518.
Fällapparate 358.
Fanggläser 54.
Farbstoffe 579.
Faserkohlen 635.
Faulnis 626.
Faulschlamm 626. — kohlen 635.
FAURE-KESSLERScher Konzentrations-apparat 268.
— Säurekühler 269.
Fécule 581.
Feinbrennofen 471.
Feinkohle 639.
Feinkohlenwäschen 640.
Feinseifen 372.
Feinsilber 444, 466.
Feintalg 556.
Feldschädlinge 53.
Feldspat 523. — gruppe 522.
FELD-Verfahren 136.
Fernseher 395.
Ferri-chlorid 314, 517. — sulfat 137, 209, 281, 313.
— sulfat 168.
Ferrit-Zement 619.
Ferro-chrom 143.
— silicium 143, 503, 504, 505, 517.
— siliciumofen 512.
— sulfat 56, 125, 209, 281, 316, 326, 499.
— sulfid 325.
— sulfat 168.
— tritarat 32, 33.
— titan 143.
Fette, gehärtete 536, 537, 559.
— Öle 86, 87.
Fettkohlen 635.
Fettlaugenmehl 380.
Fettlose Seifen 382.
Fettsäure-anhydride 540.
— äthylester 539.
— glykolester 539.
— mannitester 539.
Fettpaltung 345.
Feuerstein 518, 525.
Feuerwerkskörper 140.
Fibroin 341.
Fibro 516.
Fichtenharz 350, 430.
Fiocchi 128.
Firnisse 704, 705.
Firstenbau 638.
Fischöle 559.
Flachs 620.
Flammkohle 626.
Flaschenlack 430.
Flattern der Seife 369.
Flatfett 555.
Flavanilin 179.
Fliederseife 375.
Fliegenleime 61.
Floridarot 35.
Flotations-apparat 333. — mittel 334.
Flugstaub 392. — abscheidung 219.
Fluor 247, 501.
Fluoranthren 667.
Fluoren 665, 667, 698, 701.
Fluoreseinchlorid 36.
Fluoride 577.
Fluorwasserstoff 567, 577.
Fluß 369.
Flüssige Luft 11.
Flüssigkeits-kontrollapparat 44. — verteiler 49.
Flußsäure 247.
Flußspat 505.
Flutensystem 886.
Förderung 638.
Formaldehyd 1, 55, 57, 59, 377, 390, 401, 499, 500, 520, 535, 567, 577, 583, 600.
— stärke 583.
Formblock-Schneidemaschine 359.
Formen 361.
Formfüllapparat 552.
Formonucleinsaures Silber 535.
Formschmiere 384.
Formyl-toluylendiamin 179.
— violett 36.
Fornelli 127.
Forni 127.
Forstschädlinge 53.
Fosfit 60.
FRANCKE-Tina-Prozeß 477.
FRANKLIN-Öl 91.
FRANK-scher Schwefelofen 150.
— sches Calciumsulfid-Verfahren 167.
FRASCH-Pumpe 129. — sche Staubkammer 220.
— Verfahren 128.
Freiberger Schwefelsäurelaugerei 474.
Freßzellen 405.
Frischglätte 470.
FRITTSsche Selenzelle 394.
Frottill 615.
Fruchtwasser 589.
Fructose 607.
Fuchsin 35, 36.
Füll-kessel 171.
— körper 44, 46.
— ort 637.
— ventil 237.
Fungicide 55.
Fuselöl 60.
Fußbodenöle 90, 615.

G.
GAILLARDSche Schwefelsäurekonzentration 278.
Gallocyanin 535.
Galmegruppe 522.
Gänse-fett 538, 559.
— schmalz 559.
Garkupfer 443.
GARUTIS Sauerstoffgewinnungsverfahren 24.
Gärverfahren 591.
Gas-filter 115, 221.
— kohlen 626, 635.
Gasmaschinen-öl 144.
— zylinderöle 85.
Gas-öle 73, 74, 75, 76, 659.
— reinigungsmasse 208, 213, 218.
— schwefel 139.
— wäscher 155, 293.
— wasser 660, 663, 696.
Gay-Lussac-Turm 42, 235, 237.
Gefäßöfen 123.
Gefügelcholeraserum 427.
Gefrier-rohr 637.
— v r-fahren 636.
Gefüllte konsistente Fette 87.
Gehärtete Öle 352.
Gehärteter Tran 369.
Gelatine 82.
Gelatos 500.
Gelb-holz 567.
— senf 397.
Gemischte Glyceride 538.
Generator 77.
— gas 131, 134, 136, 137, 157.
Geraniumöl 375.
Gerbholzextrakt 89.
Gerbstoffe, künstliche 383.
Germalith 618.
Geschliffene Kernseifen 370.
Gesichtsmaske 111.
Geyzenit 519.
Gießmaschine 552.
Gifteinheit 406.
Giftspektrum 408.
GILANDSche Staubkammer 222.
GILL-Ofen 127.
Gips 87, 125, 130, 131, 132, 133, 156, 157, 158, 159, 314, 325, 625.
Glanz-kohlen 635.
— stärke 593.
Glas 41.
— entfärbungsmittel 396.
— färbung 395.
— mehl 620.
— wolle 620.
Glätteperiode 469.
Glaubersalz 125, 525, 526, 527, 625; s. auch Natriumsulfat.
Gleitöle 89.
Glimmer 394.
— gruppe 522.
Gloriol 552.
Glockenheber 41.
Glover-Gay-Lussac-Anordnung 248.
— scher Schwetelofen 148.
— säure 392.
Gloverturm 43, 200, 240.
— schaltung 246.
Glucose 390, 566, 582, 583, 601, 606, 607, 608.
Glühöfen 482.
Glutarsäure 538, 616.
Gluten 594.
Glyceride, gemischte 538.
Glycerin 90, 108, 118, 143, 345, 365, 370, 374, 376, 385, 539, 545, 547.
— pech 80.
— phosphorsäure 616.
Glykol 143, 545.
Glykosan 612.
Gneis 523.
Gold 2, 62, 196, 268, 391, 395, 456, 464, 480, 482, 484, 502.
— glätte 470.
— orange 36.
— -Platin-Legierung 268.
— -Silber-Legierung 444, 445.
Gondwanaformation 624.
Goudron 75, 702.
Graining room 555.
Granat 523.
— gruppe 522.
Granit 43, 523.
Graphit 85, 86, 87, 90, 513.
Graphitolechtröt 528.
Grasbutter 560.
GRASSOSche „Multiplex“-Walze 574.
Grège 341.
Grenzlaug 349.
Griesheimsches Turmsystem 261.
GRILLO-SCHRÖDERSche Kontaktapparate 298, 299.
— sches Schwefeltrioxyd-verfahren 297.
Grobkohle 639.
Großrösten 216.
Gruben-gas 641, 642.
— lampen 643.
Grundseife 373.
Grüne Stärke 587, 608.
Grünöl 74.
Guajac-baum 1.
— harz 576.
Guajacol 321.
— somatose 535.
— sulfosäure 321, 528.
Guajacose 535.
GUERTLERSches Verfahren 580.
Guineagrün 36.
Gummi 41, 100.
— arabicum 388.
— maske 113.
Gußeisen 82, 196.
Gutrösten 481.
Guttalin 101.

- KARLIKScher Pendelrätter 639.
 Karneol 518.
 Kartoffel 584, 603.
 — graupen 599, 604.
 — mehl 371, 372, 561, 567.
 — sago 599, 604.
 — stärke 582, **584**, 599, 602, 603, 604, 605, 606.
 — zucker 606.
 Karwendelschiefer 64.
 K-A-Seife 345, 354, 375, 385, 620.
 Kaskadenmaschinen 334.
 Kastanienstärke **598**.
 Kastenstanze 361.
 Katalysatoren 289, 313, 430.
 Katigen-farbstoffe 175.
 — grün 181.
 Katzenauge 518.
 KAUFFMANN-Ofen 215.
 Kautobiolithe 624.
 Kautschuk 37, 140, 143, 191, 396, 621.
 — öle 90.
 Kegelmühle 586.
 Kehrmitel 615.
 KELLNERSches Bottich-verfahren 167.
 Kernargyrit 496.
 Kern 366, 581.
 — fette 350.
 Kernseifen 107, 344, 350, 367, 368.
 — pulver 380.
 Kerzentorte 617.
 KESSLER-BARTHSche Schwefelsäurekonzentration 274, 275.
 — DÜRONsche Schwefelsäurekonzentration 276, 277.
 — sche Schwefelsäurekonzentration 275, 276.
 KESTNERS Ventilator 231, 271.
 Kettseide 341.
 Kiefernadelöl 104.
 Kiefernteer 336.
 — öl 336.
 Kien-öl 336.
 — stöcke 447.
 Kiesabbrände 282, 308.
 Kiesel 502.
 — fluorwasserstoffsäure 503, **517**, 600.
 — gur 46, 505, 519, 620, 623.
 — guß 269.
 Kieselsäure 133, 199, 246, 371, 385, 502, 503, 505, 507, 510, 516, 517, **518**, 523, 524, 525, 631; s. auch Siliciumdioxid und Kieselsäureanhydrid.
 — anhydrid 519, 522.
 — tonerdegel 383.
 Kieselsinter 519.
 Kieserit 156.
 Kinderlähme 428.
 Kippvorrichtungen 48.
 Kirne 567, 569.
 Kirn-maschine 568.
 — prozeß 567.
 Kissendochtölung 96.
 Kiss-Prozeß 483, 484, 485.
 Kistenzucker 610.
 Kiton 90, 615.
 Klappenventil 120.
 Klarscheiben 112.
 Klauenfette 86.
 Kleber 590, 591, 592, 593, 594, 604.
 KLUMPPSche Kühlpresse 358.
 Knabbelkohle 639.
 Knall-gas 6.
 — quecksilber 183.
 Knochen-fett 351, 368, 369, 372, **559**.
 — kohle 97, 99, 117, 118, 613.
 — öle 86, 87.
 Knörpeltkohle 639.
 Kobalt 313, 430, 457, 466, 502, 535, 709.
 — acetat 434.
 — erze 442.
 Kobaltoxyd 8.
 Kobaltlinoleat 433, 434.
 Kobaltomenit 391.
 Kobalt-oxyd 117, 306.
 — resinat 432, 433, 434.
 — selenit 391.
 — sesquioxid 501.
 — sikkative 432, 434.
 — sulfat 9, 31, 306.
 Koch-öle 536.
 — salz 339, 353, 390, 476, 477, 478, 479, 481, 483, 496, 567.
 — trommeln 199.
 Kodein 316.
 — phosphat 535.
 Kohle 117, 131, 132, 145, 147, 148, 156, 157, 158, 184, 186, 196, 314, 328, 503, 504, 505, 506, 507, 517.
 — filter 609.
 Kohlen-dioxyd 7, 9, 27, 32, 64, 133, 135, 188, 326, 327, 328, 501, 516, 545.
 — eisensteine 625.
 — oxyd 26, 32, 55, 116, 117, 131, 132, 145, 5-1, 516, 629, 641.
 — oxydsulfid 125, 145, 182, 187, 188.
 — staub 644.
 Kohlenstoff 387, 630, 660, 666.
 — disulfid 182; s. auch Schwefelkohlenstoff.
 — monosulfid 182.
 — subsulfid 183.
 Kohlen-teer 336.
 — kreosot 336.
 Kohlenwasserstoffe 145, 385, 657, 658.
 Kohlsaatöl 550.
 Kokerei-gase 136.
 — kohlen 660.
 Kokon 339.
 Koks 46, 74, 75, 133, 157, 291, 326, 5, 7, 516, 629, 635, 667.
 — filter 301.
 — grus 620.
 — kasten 311.
 — kohlen 626, 635.
 — ofengase 137.
 — teer 664.
 Kollodor 383.
 Kolloidaler Schwefel 122.
 Kolonne 689.
 Kolophonium 61, 79, 80, 350, 430, 433, 435, 705.
 Kolzaöl 550.
 Kombinationsprozeß 479.
 Kompaßring 472.
 Kompondfette 88.
 Kompressoröle 84.
 Kondensationsanlage 72.
 Kondensator 277.
 Konservöle 536.
 Konservsalz 170.
 Konsistente Fette 87, 94.
 Kontakt-apparate 294, 296, 298, 303, 311.
 — gifte 54, 289.
 — masse 298, 303.
 — ofen 309.
 — rohr 294.
 — verfahren **280**.
 Konverter 607, 608.
 Konzentrationskessel 270.
 Kopale 435.
 Kopalarzsaures Blei 434.
 — Mangan 434.
 Kopfschutz 113.
 Koresin 433, 434.
 Kork-gries 620, 623.
 — mehl 620.
 — schrot 620.
 Körnerextrakteur 591.
 Körnraum 555.
 KÖRTING-scher Schwefel-ofen 149.
 — Verfahren 382.
 Korund 81.
 Kraftmehl 581.
 KRAUSE-Verfahren 382.
 KREBITZSches Versiefungs-verfahren 365.
 Kreide 379, 430, 615, 620.
 Kreiselwipper 639.
 KRELL-Blei 197.
 KRELL-STRZODA-scher Rippenrohrkühler 272.
 — — sche Schwefelsäurekonzentration 271.
 Kreolin 60, 386.
 Kresole 58, 323, 377, 411, 658, 662, 665, 667, 675, 686, 689, 694, 698, 706, 708.
 Kresolseife 377.
 Kriegsmaske 112.
 KRÖHNKE-Prozeß 476, 478.
 Krückwerk 356.
 KRULLSche Seifenform 357.
 Kryogenfarbstoffe 175.
 Kryolith 503.
 Krystallbisulfid 171.
 Krystallisationswagen 573.
 Krystallisieranlage 691.
 Krystallseife 371.
 Küchengartenschädlinge 53.
 Kugellager 96.
 Kugbutter 537, 538, **560**, 616.
 Kühlapparat 571, 572.
 Kühler 671.
 Kühl-presse 359.
 — turm 310.
 — vorrichtung 357.
 — walzwerk 373.
 — wasser 384.
 Kukkersit 66.
 Kümmelöl 375.
 Kunerol 552.
 Kunst-butter 537, 550, 563.
 — harze 71.
 — holz 618.
 KÜNSTNER-Verfahren 382.
 Kunst-schmalz 556, 562.
 — speisefett 562, 577.
 Kupfer 38, 41, 53, 62, 78, 97, 184, 196, 197, 313, 325, 339, 387, 391, 442, 443, 457, 466, 476, 477, 479, 484, 494, 499, 502, 504, 516, 528, 535, 580.
 — acetat 80, 617.
 — bronze 181.
 — brühen 55.
 — carbonat 56.
 — chlorid 480.
 — chlorür 9, 476, 478, 480, 529.
 — erze 440, 442.
 — Kalk-Brühe 56, 60.
 — Kalk-Saccharat 56, 60.
 — kies 125, 131, 208, 209, 331, 391.
 — linoleat 435.
 — nitrat 499.
 — oleat 80.
 — oxychlorid 9, 56.
 — oxyd 80, 117, 282, 306, 501.
 — oxydul 447.
 — oxydulammoniak 32.
 — pyrit 125, 209.
 — resinat 61, 80, 432, 435.
 — saccharat 60.
 — salze 55, 181, 282.
 — schaum 465.
 — selenit 391.
 — sikkative **435**.
 — Silber-Legierungen 445, 494.
 — silicid 516.
 — sodabrühe 56, 60.
 — stearat 80, 617.
 — stein 442.
 — sulfat 56, 60, 61, 116, 125, 306, 335, 476, 477, 478, 479, 600.

Kupfer-sulfid 140, 477.
 — sulfite **170**.
 — vitriol 59, 60, 61, 125;
 s. auch Kupfersulfat.
 Kürbiskernöl 551.
 Kürzungsmittel 367.
 K.-V.-Seife 354.

L.

Lackbenzin 103.
 Lacke 79, 704.
 Lactyltropeine 533.
 Lagerweißmetall 387.
 Lampenstuben 643.
 Lanolin 377.
 — seife 375.
 Lanthanoxyd 306.
 Lapis infernalis 500.
 Lard compound 562.
 — kühlcr 555.
 — oil 556.
 — stearin 556.
 Large lump starch 594.
 Laschenaufhängung 224.
 Lautphotographie 395.
 Lava 46.
 Lavatöl 351.
 Lavendel-öl 375.
 — seife 375.
 Laveure 586.
 Lävoglucosan 581.
 Lävulinsäure 582.
 Leaf lard 555.
 LEBLANC-Sodarückstände
 125.
 Lecithin 565, 566, 616.
 Leder-maske 111, 112.
 — mehl 620.
 Leichtöl 74, 75, 76, 660,
 662, 663, 666, 667, 674,
 684, 707.
 Leim 55, 56, 60, 89, 164,
 383.
 — fette 350, 365.
 — niederschlag 367.
 — seifen 353, 365, 370,
 376.
 Leindotteröl 552.
 Leinöl 61, 347, 351, 352,
 371, 372, 378, 430, 432,
 436, 549, 550, **551**.
 — fettsäure 433.
 — pfister 435.
 — schmierseife 371.
 Leitfähige Schmiermittel
 91.
 Lengnolith 618.
 Lepidolith 523.
 Lercara 139.
 Leuchtgas 26, 655.
 — Reinigungsmasse 136.
 Leuchtöl 95.
 Leucit 523.
 — gruppe 522.
 Leukocyten 404.
 Leucon 517.
 Licata 139.
 Licht-messung 395.
 — telephonie 395.
 Lignin 627, 629.
 — sulfosäure 383.
 Lignite 626, 636.

Linaloöl 375.
 LINDE-Anlage zur Sauer-
 stoffgewinnung 17.
 — Luft 33.
 — scher Rektifikations-
 apparat 15.
 — scher Zweisäulen-
 apparat 16.
 — sches Sauerstoff-
 gewinnungsverfahren
 14.
 Linol 618.
 Linoleate 431.
 Linolensäure 350, 559.
 Linoleum 620.
 Linolith 352, 618.
 Linsäure 559.
 Linotol 618.
 Lippentventil 112, 119.
 Liptobiolihe 625.
 Lithion 523.
 Lithium 502.
 Lix-Schützer 111.
 Lochpfeifer 644.
 Lohc 620.
 LÖHRSCHE Walzenpresse
 558.
 Lokomotivöle 85.
 Lösetrommeln 526.
 Lösliche Stärke **599**.
 Lösungsbenzol 685, 686,
 687, 696, 705.
 Luftatmungsapparate 27.
 LUNGSCHES Reaktions-
 türme 252.
 — Schwefelsäuretheorie
 204.
 Lutidin 667.
 LUX-Masse 213.
 Lysalbinsäure 383, 496,
 497, 500.
 Lysol 59, 377.

M.

Magen-gifte 54.
 — saft 537.
 Mager-kohle 626, 636.
 — milch 565.
 Magnanerien 340.
 Magnesia 131, 156, 199,
 503, 510, 618, 619, 622,
 631.
 Magnesit 619, 623.
 Magnesium 145, 497, 502,
 503.
 — acetat 616, 619.
 — Aluminium-Silicat
 524.
 — carbonat 64, 170.
 — chlorid 134, 328, 391,
 496, 528, 582, 615, 618,
 620, 622, 623.
 — hydroxyd 160, 328,
 383, 620.
 — nitrat 619.
 — oxychlorid 618.
 — oxyd 170.
 — resinat 432, 435.
 — salze 600, 617.
 — sikkative **435**.
 — silicate 88, 383, **524**.
 — stearat 616, 617.

Magnesium-sulfat 125,
 156, 157, 619.
 — sulfat **170**.
 Magnetit 331.
 — schlicker 623.
 Magnetkies 209.
 Mahlgänge 398.
 Maibutter 560.
 Mais-keime 594.
 — öl 351, 352, 541, 550,
551, 559, 562, 594, 595,
 — stärke 582, 584, **593**,
 599, 602, 604, 606.
 Maizena 596.
 Malachitgrün 375.
 MALËTRA-Ofen 215.
 Maltose 582, 583, 599.
 Malzzucker 599.
 Mandelseife 375.
 Mangan 339, 430, 502.
 — acetat 431, 433.
 — borat 431, 432, 433,
 435, 436.
 — carbonat 431, 433.
 — dioxyd 501.
 — eisen 313.
 — linoleat 347, 433.
 — nitrat 431.
 — oxalat 431.
 — oxyd 282, 306, 431,
 510.
 — oxydhydrat 431, 433.
 — resinat 432, 433, 434,
 436.
 — sikkative **433**, 436.
 — sulfat 306.
 — superoxyd 117.
 Manilakopallacke 435.
 Maniok 597.
 Maniokamehl 597.
 Mannheimer Kontaktofen
 309.
 — Schwefeltrioxyddar-
 stellung 308, 310.
 Maranta-stärke 602.
 — wurzeln 597.
 Maratiffett 544.
 Margarin 557.
 Margarine 536, 537, 541,
 550, 561, **563**, 577.
 — butter 563.
 — d'arachide 549.
 — formmaschinen 575.
 — gesetzte 578.
 — schmalz 576.
 Margol 566.
 Markasit 125, 209, 210,
 331, 625.
 Marmor 396.
 Marmorierete Seifen 367.
 Marmorkalk 435.
 Marseiller Seife 369.
 MARTINSCHE Verfahren
 592.
 Maschinen-bronze 53.
 — fette 87.
 — öle 84, 95.
 Masern 428.
 Masons Erz 210.
 Mastix 706.
 Matte Wetter 641.
 Maulbeer-seide 339.
 — spinner 339.

Maul- und Klauenseiche
 428, 429.
 Mäusetyphusbacillen 62.
 Medikamentöse Seifen
 376.
 Meerschaum 524.
 Meerzwiebel 61, 62.
 Mehlextrakteure 592.
 Melanglanz 440.
 Melanogenfarbstoffe 175.
 Melasse 60, 89.
 — sirup 98, 100.
 Melen 632, 633, 657.
 Melilotol 566.
 Meningokokkenserum
 427, **428**.
 Mennige 396, 431, 432,
 436.
 Mercaptonitrilanilin 180.
 Mercurichlorid 328; s. auch
 Quecksilberchlorid.
 Mergel 468.
 Mesidin 36.
 Mesitylen 665, 667.
 MESSERSCHES Sauerstoff-
 gewinnungsverfahren
 22.
 Messing 41, 78, 442, 443.
 Metakieselsäure 519, 522.
 METALLBANK-Blei-
 kammer 250, 255, 256.
 Metall-oleate 435.
 — resinate 435.
 Metanilgelb 36.
 Methan 133, 629, 641,
 642, 658.
 Methenylaminophio-
 phenol 179.
 Methyl-aminophenyl-
 chinolin 187.
 — anthracen 629, 667.
 — arsensäure 1.
 — benzylanilin 36.
 — blau 344.
 — chinolin 667.
 — cumaron 667.
 Methyldiphenylamin 37.
 — sulfosäure 37.
 Methylen-blau 328.
 — grau 344.
 Methyl-inden 667.
 — indol 528.
 — jodid 581.
 — naphthaline 529, 665,
 667, 698.
 — violett 62.
 MEYERSCHE Bleikammer
 251.
 Miargyrit 440.
 Milch 562, 564, 565, 567.
 — opal 519.
 — säure 547, 561, 565.
 — zucker 561, 562.
 MILLS-PACKARD-Blei-
 kammer 258.
 Milzbrand 402.
 — serum 427.
 Mineraliith 618.
 Mineralmaschinenöle 88.
 Mineralöl 61, 85, 87, 89,
 90, 95, 131, 339, 347,
 540, 549, 577, 615.
 — destillate 85.

Mineralöl-goudron 86.
 — raffinate 85, 86.
 — rückstände 85, 86.
 — weichpech 86.
 Mineral-schmieröle 84.
 — schwarz 99.
 — wachse 101.
 — Zylinderöle 87.
 Mirament 618.
 Mischvorrichtungen 556.
 Mittelöl 660, 662, 663, 666,
 667, 674, 675, 688.
 Mixing glucose 610.
M. L. B.-Schwefelsäure-
 darstellung 306, 307.
 Mohról 352, 543, 549, 550.
 Mohrrübensaft 567.
 Molke 562.
 MOELLER-Tuch 114.
 Molybdän 502, 709.
 — eisen 313.
 — glanz 331.
 — säure 306.
 Molybdomenit 391.
 Monazit 504.
 Mondamin 596.
 Monohydrat 192.
 Monox 518.
 Montanwachs 101, 102,
 103, 105, 106.
 — natronseifen 88.
 MOREAUS Kontaktkessel
 313.
 MORITZ-Bleikammer 249,
 251.
 — Ofen 215.
 Morphin 338.
 — chlorhydrat 533.
 Morphium 29.
 Mörtel 69.
 Mosaikimitation 624.
 Moschus 375.
 Mostrich 396.
 Motirot 62.
 Motorbetriebsstoffe 190.
 Motorenöle 84.
 Mottledseife 371.
 Mühlesteinquarz 518.
 Multiplexwalze 574.
 Mund-atmung 28, 109.
 — maske 110.
 Münzlegierung 443, 444.
 Muschelseide 343.
 Muscovit 523.
 Mydratica 529.
 Myricylalkohol 102.
 Myrosin 399.

N.

Nadelöler 96.
 NAGELScher Flüssigkeits-
 strahlapparat 313.
 Naphtha 74, 76, 326, 655,
 664, 707.
 Naphthalin 123, 388, 528,
 633, 656, 657, 661, 662,
 665, 666, 667, 675, 684,
 685, 688, 689, 690,
691, 694, 697, 698,
 701, 706, 707, 708.
 — kugeln 693.
 — öl 690, 693.

Naphthalinschwefel 123.
 Naphthanthrachinon 528.
 Naphthene 632, 633, 657,
 658.
 Naphthensäuren 350, 378.
 Naphthol 35, 178, 377,
 401, 667.
 — disulfosäure 35.
 Naphthoxythiophen 321.
 Naphthoylbenzoesäure
 528.
 Naphthylamin 316, 335.
 — schwarz 36.
 Naphthylthioglykol-säure
 321.
 Natrium 320, 503.
 — acetat 321, 348.
 — aluminiumchlorid
 503.
 — arseniat 56.
 — arsenit 55.
 — azid 495.
 — benzoat 321, 567.
 — bicarbonat 199, 172,
 381.
 — bichromat 335.
 — bisulfat 136, 214, 227.
 — bisulfid 136, 170, 171.
 — bromid 339.
 — carbonat 335; s. auch
 Soda.
 — chlorat 392.
 — chlorid 321, 525, 625;
 s. auch Kochsalz.
 — cyanid 58, 483, 487.
 — fluorid 503.
 — hexasulfid 181.
 — hydrosulfid 329.
 — hydrosulfid 316, 367.
 — hyposulfid 32, 33.
 — kupferthiosulfat 483,
 484.
 — laurat 346, 348.
 — manganat 9, 31.
 — metaplumbat 31.
 — naphthalinsulfonat
 383.
 — nitrat 392.
 — palmitat 346.
 — perborat 379.
 — percarbonat 379.
 — polysulfide 175, 176,
 177.
 — pyrosulfid 173.
 — rhodanid 487.
 — ricinoleat 376.
 — salicylat 580.
 — schwefelleber 192.
 — selenat 390.
 — selenit **390**, 392, 395,
 396.
 Natriumsilber-chlorid
 486.
 — cyanid 487.
 — thiosulfat 484, 486.
 Natrium-silicat 520, 521,
 522, **524**.
 — siliciumfluorid 503.
 — silicofluorid 62.
 — stearat 346, 348, 617,
 618.
 — superoxyd 9, 27, 31,
 390.

Natrium-sulfat 118, 125,
 147, 314, 353, 379, 382,
 477, 501.
 — sulfid 176, 325, 327,
 328, 329, 330, 335, 337,
 483, 526.
 — sulfid 136, 160, 165,
 166, **170**, 173, 495.
 — thiosulfat 136, 192,
 339, 483, 487, 495, 496,
 497, 498.
 — trisulfid 192.
 — xanthogenat 183.
 — zinkcyanid 487.
 Natrolith 523.
 Natron-cellulose 183.
 — kalk 118.
 — lauge 600.
 — salpeter 227.
 — seifen 87, 88, 344.
 — wasserglas 370, 526.
 Naturkornseife 371.
 Naumannit 391.
 Naxosschirmel 81.
 Nebel-bomben 505.
 — topfigemisch 322.
 Neradole 383.
 NESSLERSche Flüssigkeit
 59.
 Nesterseide 343.
 Neugebl 36.
 Neusidonal 430.
 Neusolidgrün 430.
 Neutraleisen 269.
 — schalen 273, 274.
 Neutral lard 555.
 Nickel 38, 313, 339, 457,
 466, 502, 560, 616.
 — acetat 116.
 — ammoniumsulfid 173.
 — arsenide 490.
 — bisulfid 173.
 — carbonat 31, 116.
 — chlorid 190.
 — erze 442.
 — oxyd 118, 306.
 — resinat 432.
 — sulfat 9, 306.
 — sulfid **173**.
 Nicotin 55, 56, 59, 61,
 529, 534.
 Nigeröl 552.
 Nigrosin 102, 103, 105.
 Nitro-aminophenolsulfo-
 säure 35.
 — naphthalin 335.
 — oxydiphenylamine
 177.
 — phenol 181.
 — prussidnatrium 328.
 Nitrose 201, 239.
 — Gase 233; s. auch
 Stickstoffoxyde.
 Nitrosulfonsäure 203,
 206.
 Nitroso-disulfosäure 203.
 — phenol 181.
 Nitrosulfonsäure 206.
 Nitrosyl-chlorid 517.
 — schwefelsäure 197,
 200, **201**.
 Nonanondisäure 338.
 Nontranitgruppe 522.

Nonylsäure 338.
 Norgesalpetere 248.
 Nothaube 113.
 Nucleinsäure 535.
 Nuß-kohle 639.
 — öl 552.
 Nutschapparate 591.

O.

O'BRIENScher Ventilator
 231.
 — Zentrifugalentstauber
 220.
 Obstbaumschädlinge 53.
 Octen 667.
 Öildag 91.
 Ökonomie-seife 372.
 Öl 89.
 Olefine 632, 633, 657,
 658.
 Olein 90, 345, 351, 564.
 Oleo 557.
 Oleomargarin 537, 538,
 548, 557, 563, 567.
 Oleostearin 557.
 Oleum 280, 316, 317.
 — brennerei 281.
 Öle, wasserlösliche 615.
 Ölgasteer 659.
 Olivenöl 86, 344, 351,
 374, 378, 536, 540, 543,
548, 550, 577.
 — fettsäure 365.
 Olivine 524.
 Ölingruppe 522.
 Ölkochtopf 700.
 Ölkoks 507.
 Ölmotore 700.
 Ölsäure 347, 378, 538,
 547, 559, 565, 616.
 Ölschiefer 64.
 Ölsikkative 431, 435, 436.
 Onyx 519.
 Opal 519.
 Opium 29.
 OPLSches Turmsystem
 259, 260.
 Opsonine 404, 405, 426.
 Opsonischer Index 405.
 O. anienburger Kernseife
 369.
 Oregonbrühe 61.
 Organzin 341.
 Orleans 567.
 Orthokieselsäure 52, 519.
 Orthoklas 521, 523.
 Osmoton 354.
 Oxalsäure 390, 583, 600,
 608.
 Oxon 31.
 Oxozon 5.
 Oxycholesterin 566.
 Oxyhämoglobin 26.
 Oxyliquit 33.
 Oxyolith 31.
 Oxyphenylmercaptan
 179.
 Oxyquecksilbertoluy-
 säure 378.
 Oxychwefelsäure 323.
 Ozon 4.
 Ozonide 5.

- P.**
iPacklack 430.
Palatin-chromrot 35.
— schwarz 35.
Palidol 368.
Palladium 2, 313, 445, 616.
— chlorür 641.
— schwarz 289.
Palmarosöl 375.
Palmbutter 554.
Palmenstärke 598.
Palmfett 554.
Palmin 552.
Palmitin 564.
— säure 565, 615, 616.
Palmkern-fett 554, 556.
— öl 346, 350, 351, 352, 365, 367, 369, 370, 380, 381, 554, 563, 573.
— ölfettsäure 372, 384.
— stearin 563, 564.
Palmöl 86, 351, 352, 372, 374, 380, 544, 554.
Panamarinde 1, 384.
Pankreassaft 537.
Pankreatinpräparat 383.
Pans 477.
Papiermehl 620.
Papyrolith 618.
Paracyan 497.
Paraffine 37, 73, 74, 76, 94, 101, 103, 104, 105, 106, 118, 326, 350, 430, 558, 574, 577, 621, 622, 624, 632, 633, 657, 667, 701.
Paraffinsalben 89.
PARTINGTONSches Calciumsulfatverfahren 168.
Passagesera 428.
Patenblau 375.
PATERA-Prozeß 483, 484.
Patio 478.
— prozeß 476, 477.
PARK-WILLIAMS-Kultur 407.
PATTINSON-Kesselanlage 451.
— Prozeß 387, 448.
Pears Soap 375.
Pech 656, 661, 662, 663, — kübler 673.
— sumpfe 676.
— vorlagen 673.
Peloteuse 374.
Pendel-atmung 28.
— rätter 640.
— schlagpresse 360.
Pentamethyl-benzol 667.
— benzylparaleukanilinsulfosäure 36.
— benzylpararosanolin 36.
Pentathionsäure 145.
Pentan 667.
Penten 667.
Pentit-Theorie 522.
Pepsin 537, 557.
Pepton WITTE 406, 416.
Perborate 379, 600.
Percarbonat 383.
Peridot 524.
Perillasäures Blei 431, 432, 433.
— Kobalt 434.
— Mangan 433, 434.
Perlsago 599.
Permanente Gase 7.
Permanganat 118, 600.
Permutit 313.
— filter 31.
Perolin 615.
Perylol 31.
Peroxydasen 576.
Persalze 600.
Perschwefelsäure 321, 323.
Perril 379.
Pertussin 528.
PETERSEN-scher Doppelring 263.
— scher Gloverturn 242, 243.
— scher Kammerregulator 239.
— scher Säureverteiler 238, 244.
— sche Staubkammern 259.
Petroläther 621.
Petroleum 55, 59, 60, 61, 84, 136, 336, 628.
— emulsionen 61.
— rückstände 99.
Petrolpulver 55.
Pfannen 477.
— amalgamation 477, 479, 482.
Pfeiler-bruchbau 637.
— rückbau 637.
Pferde-fett 351, 559.
— sterbe 428.
— zahn 593.
Pflanzen-gummi 82.
— margarine 552, 563.
— schleim 89, 615.
Pflasterter 143.
Phagocyten 405.
Phenacetin 535.
Phenanthren 388, 662, 665, 667, 701.
Phenol 323, 388, 411, 520, 632, 661, 665, 667, 675, 686, 689, 690, 693, 694, 697, 706, 707, 708.
Phenole 629, 657, 658, 662, 666, 667, 684, 685, 693, 706.
— hydrierte 378.
Phenol-hydrat 695.
— phtalein 567.
Phenylendiaminsulfosäuren 35.
Phenyl-glucosazon 607.
— hydrazin 190, 390.
Phenyl-naphthyl-amin-sulfosäuren 181.
— carbazol 667.
Phenylsulfocarbaminsäure 190.
Phlogiston-Theorie 7.
Phosgen 116, 117, 173.
Phosphor 32, 55, 61, 62, 196, 387, 508.
Phosphorite 625.
Phosphor-pentachlorid 142, 173, 325.
— salz 330.
— säure 199, 581, 631.
— trisulfid 325.
— wasserstoff 513.
Phthalsäureanhydrid 528.
Phytol 56.
Phytosterin 577.
— acetat 577.
Phytocide 54.
Picolin 667.
PICTET-sche Flüssigkeit 7.
— sches Sauerstoff-gewinnungsverfahren 22.
Pigmentschlarlach 35.
Pikraminsäure 35.
Pilierte Seifen 373.
Piliervverfahren 345.
Pilze 53.
Piperazin 430.
Pisangstärke 597.
Plastischer Schwefel 121.
Platin 2, 6, 183, 196, 282, 289, 291, 306, 312, 313, 445, 502, 616.
— asbest 282, 283.
— chlorid 312.
— kessel 268.
— kontaktapparat 311.
— kontaktlement 311.
— mohr 289.
— oxyd 289.
— oxydhydrat 289.
— retorten 267.
— schwefelkohlenstoff 183.
Plattenkühlmaschinen 358.
Platten- und Riegel-schneidemaschine 359.
PLATTNERSches Schälchen 444.
Plumbboxanverfahren 10, 31.
Pneumatogen 31.
Pneumonieserum 427.
Pocken 428.
POLENSKE-Zahl 577.
Polierschiefer 520.
Polybasit 440.
Polykieselsäuren 519.
Porphyr 523.
Portlandzement 69.
Porzellan 394.
Posche 227.
Posidonschiefer 64, 65.
PÖTSCHSches Gefrierrohr 637.
— Gefrierverfahren 636.
Pottasche 106, 115, 116, 347, 353, 383, 395, 396, 526.
Präcipitierende Sera 405.
Präcipitine 404.
Prall-körper 221.
— wände 220.
— widerstände 220.
Premier jus 556, 563, 567.
Preolit 37.
Preßtalg 376, 380, 538, 547, 556, 557, 563.
Prime steam lard 555.
Primulin 178.
Prismen-füllung 237.
— steine 237.
Probenehmer 671.
Produktives Carbon 624.
Propionaldehydphenyl-hydrazon 529.
Propionsäure 565, 566.
Propylthiophen 78.
Protalbinsäure 383, 500.
Protein 589, 591, 596.
Protol 170.
Proust 440.
Proxylit 31.
Prozeßbutter 562.
Pseudo-cumol 665, 667.
— hyoscyamin 529.
— ruhrerum 425.
Pulmotor Dräger-Werk 29.
Pölpe 589, 602, 604.
Putzöl 84, 696, 705.
P-Ventil 120.
Pyrrargyrit 440.
Pyrazolon 35.
Pyren 665, 667, 704.
Pyrethrosin 55.
Pyridin 59, 116, 632, 665, 667, 685, 695.
— basen 78, 662, 666, 684, 686, 639, 690, 694, 695, 697, 701.
Pyrite 125, 130, 131, 146, 209, 210, 211, 256, 280, 282, 308, 309, 331, 507, 634.
Pyrogallol 32, 33.
Pyrogenfarbstoffe 175.
— gelb 179.
Pyrolfarbstoffe 175.
Pyroschwefelsäure 280, 318, 321.
Pyroxene 524.
Pyroxengruppe 522.
Pyrrol 667.
— harze 696.
Pyrrhotit 209, 256.

Q.

- Qualitätsloses Öl 699.
Quarz 46, 242, 243, 331, 504, 507, 508, 518, 520, 525.
Quarzglas 277.
— schalen 272.
— wannen 273.
Quarzitfelsen 518.
Quarzsand 80, 503.
Quartation 444.
Quassia-extrakt 59.
— holzextrakt 55.
Quecksilber 190, 196, 213, 322, 377, 438, 445, 474, 477, 478, 479, 490, 499, 502.
— chlorür 80, 475, 477.
— chlorid 59, 174.
— jodid-Kupferjodür 498.
— oxyd 7, 9, 80, 116.
— resinat 432.

Quecksilber-salze 80.
 — Silber-Legierung 474.
 — sulfat 322.
 — sulfid 476, 477.
 — verbindungen 55.
 Quellstärke 600.
 Quetschwalzenstuhl 397.
 Quillajarinde 1, 384.

R.

RABE-scher Säureverteiler 51.
 — sches Schwefeltrioxyd-verfahren 296.
 Racahout 598.
 Radium 518.
 Raffinierofen 461.
 Rahm 565.
 Randwinkel 331.
 Ranzidität 540, 576.
 Rapidine 435.
 Rapsöl 550.
 RASCHIGsche Schwefel-säuretheorie 206.
 Rasierseife 374, 375.
 RATEAU-Ventilator 231.
 Ratten-fallen 54.
 — typhusbacillen 62.
 Rauch-topas 518.
 — quarz 518.
 Raupen-fackeln 54.
 — leime 61.
 — scheren 54.
 Raupereien 340.
 Rauschbrandserum 427.
 Reaktionsstürme 252.
 Rebeschädlinge 53.
 Rebschwefel 138.
 Recovered Salt 353.
 Reduktion 366.
 REESE-RIVER-Prozeß 477.
 Reesil 615.
 Registrivorrichtungen 395.
 Reibung 83.
 REICH-RABEScher Apparat 163.
 Reichschaum 461, 465.
 Reinigungscremes 105.
 Rein-silicium 511.
 — toluol 687.
 Reis-öl 541.
 — stärke 581, 582, 584, **596**, 602, 604, 605, 606.

Rekordtrockner 434.
 Rektifikationsapparat 15.
 Rekuperator 276.
 Rendered lard 555.
 Renovated butter 562.
 Repsol 550.
 Reservestärke 584.
 Resinate 431.
 Resinolin 90.
 Resistenzzeit 120.
 Resorcin 34, 377, 577.
 Respiratoren 110.
 Retorten 185.
 — batterie 72.
 Rhodamin 375.
 Rhodium 196.

Ricinolsäure 378.
 Ricinusöl 79, 86, 87, 116, 118, 338, 346, 351, 352, 376.
 — säure 116.
 — seife 338.
 Riegelkühlmaschine 357.
 Rinder-fett 577.
 — pest 428, 429.
 — schmalz 562.
 — stearin 557.
 — talg 326, 346, 351, 352, 374, 538, 548, 554, **556**, 563, 616.
 Ring-schmierlager 96.
 — schmierung 97.
 Rinnensystem 586.
 Riolith 391.
 Rippenrohrkühler 272.
 ROCCAScher Desodorisierungsapparat 546.
 Roggenmehl 60, 61, 62.
 Roharbeit 446.
 Rohanthracen 94.
 Rohbenzol 685, 686, 690.
 Röhren-blase 671.
 — kühlapparat 155.
 — kühler 156.
 — ofen 463.

Rohrherhitzersysteme 679.
 Rohrzucker 607.
 Rohstein 442.
 Rohtoluol 685, 686.
 Röllchenprobe 444.
 RÖNTGEN-Strahlen-Messung 395.
 Rosenquarz 518.
 Rosindone 180.
 RÖSINGSche Bleipumpe 458.
 Robkastanie 1.
 Röstgase 166.
 ROST-sche Seifenblock-Schneidvorrichtung 359.
 — sches Wehrwerk 356.
 Rotgültigerz 440.
 ROZAN-Apparat 452.
 — Verfahren 452.
 Rübenmelasse 99.
 Rüböl 86, 87, 88, 351, 352, 545, 549, **550**, 559, 643.
 Rübsenöl 550.
 Rückstandöle 84.
 Ruhr 423.
 Rührapparat 459.
 Rühr- und Druckluftmaschinen 333.
 Rührwerk 356.
 Rüllöl 552.
 Rumfarbe 607.
 Ruß 85, 86.
 RUSSEL-Prozeß 483, 486.
 Rustomit 615.

S.

Saccharin 321, 612, 615.
 Sachsenburger Schwefeldioxyd-Anlage 152.
 — Schwefelofen 150.
 — Sulfitlaugen-Anlage 153.

Safloröl 552.
 Safranine 180.
 Säge-blattreiben 584.
 — mehl 516, 526, 615, 618, 620, 622.
 Sago **598**.
 — dämpföfen 599.
 — körner 599.
 — mehl 598.
 — rollmaschine 599.
 — sortiersieb 599.
 Salatöle 536, 540.
 Salkorose 57.
 Salicylsäure 143, 567, 579, 580.
 — chlorid 174.
 — glykolester 520.
 — seife 377.
 Salmiak 706, 707.
 — Terpinfin-Schmierseife 372.
 Salpeter 199, 227, 247, 392, 396, 505, 567.
 — öfen 227.
 — säure 33, 200, 227, 228, 247, 254, 261, 316, 390.
 Salpetrigsäureanhydrid **200**, 316.
 Salz 561; s. auch Natrium-chlorid.
 — säure 600, 608.
 Sand 80, 314, 395, 396, 503, 525, 526, 615.
 Sandelholzöl 375.
 Sand-kohlen 635.
 — stein 43.
 Sapocarbol 59.
 Sapo kalinus 378.
 — medicatus 378.
 Saponine **1**, 384, 598.
 Sapo viridis 378.
 Saprol **1**.
 Saproel 626.
 Saproelite 635.
 Sareptasenf 397.
 Sarhysol **1**.
 Sasedan **1**.
 Satinweiß **2**.
 Sättigungswert 537.
 Saturator 276.
 Saturre 276.
 Satzmehl 581, 582.
 Sauerrahmbutter 560.
 Sauerstoff **2**, 438, 630, 632, 641.
 — Acetylen-Schneidbrenner 32.
 — atemungsgeräte 26.
 — elektrolytische Gewinnung 23.
 — Entwicklungsapparate 31.
 — erzeugungsanlage 12.
 — koffer DRÄGER-Werk 29.
 — patronen 27.
 — Rettungsapparate 29.
 — Schutz-Gerät, Rücken-type 29.
 Saug-apparate **34**.
 — gas **34**.
 Säureablaß 227.

Säurealizarin-blau 34.
 — blauschwarz 34.
 — braun 34.
 — braunschwarz 34.
 — dunkelblau 34.
 — farbstoffe **34**.
 — gelb 34.
 — granat 34.
 — grau 34.
 — grün 34.
 — orange 34.
 — rot 35.
 — schwarz 35.
 — violett 35.
 Säureanthracen-braun 35.
 — farbstoffe **35**.
 — rot 35.
 Säure-beständige Steine **35**.
 — blau 35.
 — braun 35.
 — bronze 38.
 — chromfarbstoffe **35**.
 — cyanin 35.
 — ester 566.
 — farbstoffe **35**.
 — feste Anstriche **37**.
 — feste Bronze **38**.
 — fuchsin 35.
 — gelb 36, 375.
 — grün 36.
 — heber **38**.
 — kühler 269.
 — marineblau 36.
 — marmor 36.
 Säuren **42**.
 Säure-orange 36.
 — patentschwarz 36.
 — phosphin 36.
 — ponceau 36.
 — rhodamin 36.
 — rosamin 36.
 — rot 36.
 — rubin 36.
 — schwarz 36.
 — türme **42**.
 — verteiler 44, **45**, 238, 244.
 — violett 36, 375.
 — walschwarz 37.
 Saurol 78.
 Saxoniabronze **53**.
 Scandium 53.
 Sc-Bronze 53.
 Schabe 597.
 — stärke 588.
 Schacht 637.
 Schädlingsbekämpfung **53**.
 — Schaf-butter 562.
 — fett 558.
 — talg 558.
 Schakdo 62.
 Schakudo **62**.
 Schamotte 46, 62.
 — mehl 620.
 Schappe 341.
 Schärfen 398.
 Schiach **62**, 428.
 — rot **62**.
 Schauglasglocke 226.
 SCHEELES Grün 61

- Schellack 37, **62**, 79, 80, 430.
 — wachs 101, 102, 104.
 Schellenmetall **62**.
 Schiefer-mehl 99.
 — öl **63**, 69.
 Schießbaumwolle **78**.
 Schiffs-beschläge **78**.
 — bodenfarben **78**.
 Schilddrüsenpräparate **80**.
 Schlacken-grus 620.
 — wanne 158, 159.
 — zement **80**.
 Schlagende Wetter 642.
 Schlagwetterpeife 643.
 Schlamm-stärke 588, 589.
 — wiegen 640.
 Schlauch-Mundstück-Gerät 109.
 SCHLEICHSche Lösungen **80**.
 Schleifmittel **80**.
 Schleifung 370.
 Schlempe **82**.
 Schleppmühlen 477.
 Schleudern **82**.
 Schlichtmittel **82**.
 Schlucker 465.
 Schluckflaschen 247.
 Schmalz **82**, 351, 368, 369, 549, 551, 555, 562.
 — butter 562.
 — gesteiftes 556.
 — öl 556.
 — stearin 556.
 Schmelz-butter 562.
 — farben **82**.
 — koks 236.
 — margarine **576**.
 — öfen **82**.
 — punkt **82**.
 SCHMIDTS Sauerstoffgewinnungsverfahren 23.
 Schmiede-eisen 197, 508.
 — kohlen 635.
 SCHMIDEL-KLENKESches Schwefelsäure-verfahren 263.
 Schmier-büchse 96, 97.
 — hähne 96.
 — mittel **82**.
 — öle 73, 74, 75, 85, 86, 92, 93, 94.
 — presse 97.
 — pumpe 97.
 — seifen 60, 61, 344, 363, 366, 371.
 — vorrichtungen **96**.
 — waschmittel 382.
 Schminke **97**.
 Schmirgel 80, 81, **97**.
 SCHNETZERSche Riegel-kühlmaschine 357.
 Schokolade **97**.
 SCHOOPS Sauerstoffgewinnungsverfahren 24.
 Schrägretortenteer 662, 664.
 Schübuischi **97**.
 SCHUCKERT-scher Gas-reiniger 26.
 — sches Sauerstoffgewinnungsverfahren 25.
 Schuh 43.
 — creme **97**, **100**.
 — salbe 100.
 — wichse **97**, **98**.
 Schußseide 339.
 Schusterpapp 592.
 Schüttelsiebe 584.
 Schutzmasken **109**, 114.
 Schwaden 641.
 Schwamm 114.
 — filter 110.
 Schwarz **121**.
 — farben **121**.
 — gültiger 440.
 — kreide 99.
 — kupfer 447.
 — pulver 121, 140.
 Schwefel 55, 57, 59, 69, **121**, 130, 132, 133, 135, 136, 137, 142, 143, 147, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 186, 196, 214, 223, 282, 320, 321, 322, 324, 325, 326, 328, 329, 337, 387, 391, 485, 501, 503, 508, 630, 631.
 — alkalien 363.
 — ammon 123, 184.
 — ausschmelzverfahren 128.
 blumen 57, 60, 122, 138.
 — blüte 55, 122, 138.
 — brunnen 129.
 — chloride **142**.
 — chlorür 142, 173, 174, 321, 322.
 — dichlorid 142, 144, 323.
 Schwefeldioxyd 7, 55, 57, 90, 122, 123, 126, 130, 131, 132, 133, 135, 136, 137, 139, 140, **144**, 173, 196, 200, 209, 214, 215, 219, 245, 281, 282, 283, 314, 320, 321, 322, 326, 328, 329, 388, 390, 392, 393, 480, 577, 593, 632.
 — anlage 161.
 — röstgase 208.
 Schwefel-eisen 280, 326.
 — erze 125.
 — farbstoffe 140, **174**, 330.
 — gelb **182**.
 — kalkbrühe 57.
 Schwefelkies 64, 124, 125, 130, 182, 184, 199, 391, 625, 631.
 — röstgase 214.
 Schwefelkohlenstoff 55, 57, 62, 136, 140, 143, 145, 147, **182**, 583, 667, 684.
 — anlagen 186, 187.
 — öfen 189.
 Schwefel-kupfer 325.
 — leber 57, 140, **192**, 325.
 Schwefel-milch 122, 140.
 — monochlorid 142.
 — öfen 148.
 Schwefelsäure 122, 136, 139, 145, 146, 147, 158, 159, 164, **192**, 324, 329, 608, 631.
 — anhydrid **319**.
 — hydrat 198.
 — konzentration 265.
 — rauchende **317**.
 Schwefel-schwarz 175, 180, 181, **323**.
 — seife 377.
 — sesquioxyd 123, 320.
 — silber 440.
 — stickstoff **323**.
 — tetrachlorid 142, 144, 173.
 — trioxyd 146, 147, 173, 174, 214, **280**, 283, 285, 314, 317, **319**, 321, 322, 480.
 Schwefelwasserstoff 122, 130, 132, 134, 135, 136, 137, 142, 145, 156, 157, 164, 173, 187, 188, 196, 208, 213, 218, 264, 314, **323**, 335, 337, 438, 497, 641, 642.
 wasser 329.
 Schweflige Säure 144, **165**, **330**, 557.
 Schwefligsäure-anhydrid 144.
 — chlorid 173.
 Schweine-fett 351, 536, 555, 563, 577, 616.
 — pest 428, 429.
 — rotlaufserum 427.
 — schmalz 61, 352, 374, 378, 538, 555, 559.
 — seuchserum 427.
 Schweinfurtergrün 55, 56, 60, 62, 80, **330**.
 Brühe 60.
 Schweißen **330**.
 Schweißpulver 330.
 Schwelgas **330**.
 Schwellenwert bei Aus-salzung von Seife 349.
 Schwel-öfen 76.
 — retorten 71.
 Schwemmstein 115.
 Schwerbenzin 103.
 Schwere Wetter 641.
 Schweröl 74, 660, 662, 663, 666, 667, 674, 675, 697, 707.
 Schwespat 87, 125, 130, 133, 435.
 Schwimm-aufbereitung **330**.
 — kiesel 519.
 — maschinen 332.
 Schwitzöl 74.
 Scopolamin **338**, 529, 530.
 — bromhydrat 532.
 — chlorhydrat 532.
 Scopoleine 533.
 Scopolin 529.
 Scopomorphin **338**, 533.
 SEALE-SHELLSHEARSche Kaskadenmaschine 334.
 Sebacinssäure **338**.
 — diäthylester 339.
 — dimethylester 338.
 Secacornin **339**.
 Secalan **339**.
 Secalysatum **339**.
 Sedobrol **339**.
 Seeseide 343.
 Seewasserbeständige Bronze **339**.
 Seezeichen 395.
 Segerkegel **339**.
 SEGNER-Rädchen 49.
 Seide **339**.
 — künstliche **344**.
 Seiden-blau 344.
 — farbstoffe **344**.
 — grau 344.
 — ponceau 344.
 — rot 344.
 — scharlach 344.
 — schwarz 344.
 — wollschwarz 344.
 Seife 55, 61, 85, 86, 118, **344**, 621.
 Seifen-block-Schneide-vorrichtung 359.
 — form 357.
 — grün 375.
 — kern 347, 349.
 — kessel 355, 356.
 — leim 349.
 — mahlmaschine 373.
 — pressen 360.
 Seifenpulver 345, 378.
 — ersatzmittel 382.
 — selbsttätige 379.
 Seifenstanze 361.
 — stückpresse 360.
 — wurzel 1.
 Seigerungen **387**.
 Seignette-Salz **388**.
 Seilschmieren 89.
 Selbstretter DRÄGER-TÜBBEN 28, 29.
 Selen 265, 290, 321, **388**.
 — azinfarbstoffe 396.
 — blei 391.
 — brücke 394.
 — cadmium 391.
 — dioxyd 388, **390**, 393, 395, 396.
 — dioxydhydrat 390.
 — eisen 391.
 — eosin 396.
 — fluoresceine 396.
 — glanze 391.
 — gold 391.
 — hydrosol 388.
 Selenige Säure 390, 394.
 Selenite 391.
 Selen-kaliumcyanid 390, 391, 396.
 — kupfer 391.
 — methylenblau 396.
 Selenopyramidon 396.
 Selenopyrin 396.
 Selen-photometer 395.
 — quecksilber 391.
 — schwefel 391.

- Selen-silber 391.
 — sulfid 390.
 — verbindungen 313.
 — zellen 394.
 Seltene Erden 143, **396**, 432.
 Semianthraxit 636.
 Senf **396**.
 — gas 143.
 Senföl **400**.
 — fettes 397.
 Senf-saätöl 86.
 — samen 397.
 Sennalysat **400**.
 Sennatin **400**.
 Sennax **400**.
 Sennesblätter 400.
 Septacrol **400**.
 Septoforma **401**.
 Serpentin 88, 524.
 — gruppe 522.
 Sericin 341.
 Serum-herstellung **401**.
 — krankheit 413.
 Sesamol 538.
 Sesamol 351, **430**, 538, 545, **549**, 550, 556, 563, 564, 567, 577.
 Seto-cyanin 430.
 — farbstoffe **430**.
 — glucin 430.
 Setzarbeit 640.
 Sheabutter 616.
 Sherardisieren **430**.
 Sicherheits-lampen **430**.
 — sprengstoffe **430**.
 — ventil 669.
 Siderosthen 37.
 Sidon **430**.
 Siebfilter 230.
 Siede-kessel 355.
 — pfanne 355.
 Siegelack **430**.
 Signalvorrichtungen 395.
 Sikkative **430**.
 — flüssige **435**.
 Sikkativ-extrakte **435**.
 — pulver **435**, 436.
 — „Universal“ 435.
 Silber 2, 97, 196, 313, 328, 387, 391, 392, 395, **437**, 440, 497, 499, 500, 501, 502, 503.
 — acetat **495**, 499.
 — albuminat 499.
 — amalgam 482.
 — antimonglanz 440.
 — antimoniat 481, 486.
 — arseniat 481, 486.
 — arsenide 490.
 — azid **495**.
 — blick 442.
 — bromid 475, **495**, 497, 498.
 — chlorid 475, 476, 477, 478, 479, 481, 484, 485, 486, 488, **496**, 497, 498, 499.
 — cyanid 487, **497**.
 — fahlerz 440.
 — fluß 372.
 — glanz 440.
 — glätte 470.
 Silber-Gold-Legierung 444, 445.
 — grau **494**.
 — hornzerz 440, 496.
 — jodat 499.
 — jodid 475, 486, **497**, 499.
 — kaliumcyanid 497.
 Silber-Kupfer-Cadmium-Legierungen 494.
 — — glanz 440.
 — — Legierungen 494, 495.
 — — Nickel-Zink-Legierungen 495.
 Silber-lactat **498**.
 — legierungen 443, **494**.
 Silbernitrat 316, 410, 495, 496, 497, **498**, 499, 500, 501.
 — albuminat 499.
 Silber-nitrit **500**.
 — oxyd 117, 306, 481, 497, **500**, 501.
 — permanganat 117, **501**.
 — phosphat **501**.
 — photohaloid 496.
 Silberquecksilber-jodid 498.
 — Legierung 445.
 Silber-rhodanid **501**.
 — salpeter 498.
 — schlaglot 495.
 — seife 372.
 — stearat 617.
 — sulfantimonit 477.
 — sulfarsenit 477.
 — sulfat 306, 438, 481, 486, 497, **501**.
 — sulfid 475, 477, 486, 488, 497, 499, 501.
 — sulfid 499.
 — vanadat 313.
 — verbindungen **495**.
 Silfrax 516.
 Silicalprozeß 525.
 Silicate 314, 507, 516, 519, **520**.
 Silicium 196, 313, **501**, 504, 505, 511, 516, 517.
 — Aluminium-Mangan-Eisen 313.
 — bronze **504**.
 — carbid 81, 504, 505, **516**, 517.
 — calcium **504**.
 — chloride 516, **517**.
 — chloroform 517.
 — Chrom-Legierungen 514.
 — dioxyd 306, 392, 501, 502, 503, 504, 516, **517**, **518**; s. auch Kieselsäure.
 — eisen 505.
 — hexachlorid 517.
 — kupfer **516**.
 — legierungen **504**.
 — Mangan-Eisen 313.
 — nitride 516, **517**.
 Silicium-octochlorid 517.
 — oxycarbid 516.
 — oxyde **517**.
 — tetrachlorid 503, **517**.
 — tetrafluorid 290, 503.
 — verbindungen **516**.
 — wasserstoff 502.
 Silicoameisensäure 502.
 — anhydrid 517.
 Silico-äthan 502.
 — methan 502.
 Silicon 517.
 Silico-oxalsäure 502.
 — propionsäure 502.
 Silin-Zement 516.
 Silit **528**.
 Silitonit 524.
 Sillimanit 521, 523.
 Siloxicon 507, 516.
 Silundum **528**.
 Similor **528**.
 Sinalbin 399.
 — senföl 399.
 Sinapin 399.
 Sinigrin 398.
 Sinterkohle 635.
 Siran **528**.
 Siriusgelb **528**.
 Sirolin **528**.
 Sitara-echtrot 528.
 — farbstoffe **528**.
 — orange 528.
 — rot 528.
 Skatol **528**.
 SKOGLUNDSche Schwefelsäurekonzentration 279.
 Slabber 359.
 Small lump starch 594.
 Smalte **529**.
 Smaragd 522.
 — grün **529**.
 Soapstock 352.
 Soda 59, 89, 118, 160, 170, 171, 172, 353, 378, 380, 381, 382, 396, 524, 525, 529; s. auch Natriumcarbonat.
 — rückstände 130, 133, 135.
 Sojabohnenöl 351, 352, 371, **552**, 563.
 Solamin-blau 529.
 — farbstoffe **529**.
 — rot 529.
 Solanaceenalkaloide **529**.
 Solamin 529, 534.
 Solargyl **534**.
 Solaröl 104, **534**.
 Solarson **534**.
 Solarstearin 556.
 Solfare 125.
 Solfatare 125.
 Solid-blau **534**.
 — blaubase 534.
 — druckbraun **534**.
 — druckgrün **534**.
 — gelb **534**.
 — grün **535**.
 — violett **535**.
 SOLTSIENSche Reaktion 577.
 Solventnaphtha 685.
 Somatose **535**.
 Sommer-butter 560.
 — öl 550.
 Somnacetin **535**.
 Sonnenblumen-öl 352, 551, 559, 563.
 — samenöl **551**.
 Sonnen-bronze **535**.
 — gelb **535**.
 Sophol **535**.
 Sorbinrot **535**.
 SORELsche Legierung **535**.
 — Zement 618, 619.
 Sozodol-präparate **535**.
 — quecksilber 535.
 — säure 535.
 — zink 535.
 Spargelbeeren 1.
 Spartein **535**.
 — sulfat **536**.
 Spateisenstein 625.
 Speck-öl 556.
 — schmalz 555.
 — stein **524**, **536**.
 Speisefette **536**.
 — künstliche **539**.
 Speise-öle **536**, **548**.
 — talg 556, 563.
 — walze 572, 573.
 Spermacetiöl 86.
 Spermin **579**.
 Spezialwachse 102.
 Spezifische Wärme **579**.
 Sphärosiderit 625.
 Spiegel 579.
 — metalle **580**.
 Spießglanzerz 327.
 Spindelöle 84, 95.
 Spinell 504.
 Spinne 669.
 Spinnenseide 343.
 Spinnöle **580**.
 Spirituosen **580**.
 Spiritus 57, 59, 61, 621, **580**; s. auch Alkohol.
 — lacke **580**.
 — saponatus 378.
 SPIRLETT-Ofen 217.
 Spirosal **580**.
 Sprengelit 615.
 Spreng-luftverfahren 33.
 — stoffe **580**.
 Sprit-blau 580.
 — farbstoffe **580**.
 — gelb 580.
 — indulin 580.
 — orange 580.
 Sprödglasserz 440.
 Spülversatz 638.
 Stahl 508, **580**.
 — bronze **580**.
 — grau **580**.
 — werksteer 705.
 Stampflegierungen **580**.
 Standard-extra-Solution 484.
 Standutin 615.

- Stangenschwefel 137, 138.
Stanleyrot **581**.
Stanzen 361.
Stapel faser **581**.
Stärke 82, 375, **581**, 607, 613, 615.
— dinitrat 582.
— hexanitat 582.
— kleister 582.
— lösliche 582, **599**, 604.
— mehl 385, 581.
— milch 582.
— mononitrat 582.
— schlamme 588, 589.
— sirup 566.
— tetranitrat 582.
— trockner 587.
— viscose 583.
— zucker 100, **606**.
Starrschmierer 85, 86, 87.
Staub-bindemittel **615**.
— entfernung **615**.
— filter 114.
— goldprobe 444.
— kammern 219.
— öle 90, 615.
STAUFFER-Büchse 96, 97.
Stearate **617**.
Stearin 374, 565, 616, 617, 618.
— goudron 617.
— öl 61.
— pech 617.
Stearinsäure 80, 352, 538, 547, 559, 565, **615**.
— cetylester 616.
— glycerid 617.
— guajacolester 616.
— kresolester 616.
— santalolester 617.
Stearinteer 617.
Stearosan 617.
Steatit 524.
Steine, künstliche **618**.
Stein-gut **618**.
— holz **618**.
— kohle 60, 186, **624**, 655.
Steinkohlen-ausfuhr 652.
— bergbau 651.
— brikkettpresse 640.
— förderung 651.
— formation 624.
— pech 708.
— staub 99.
Steinkohlenteer 88, 615, **655**.
— öle 88.
— pech 702.
Stein-kohlenverbrauch 653.
— mehl 620, 623.
— öl 70, **709**.
Steinzeug 41, 43, **709**.
— ventilator 232.
STEITZscher Heber 457.
— wassergekühlter Herd 473.
STELLA-Gloverturm 243.
Stellit 709.
Stempelfarben **709**.
Stephanit 440.
Stereotypmetalle 709.
Stickoxyd 26, **200**, 201, 239.
Stickoxyde 199, 200, 203, 222, 228, 233, 239, 245, 248, 253, 316, 324.
Stickoxydul 201.
Stickstoff 4, 11, 501, 517, 627, 630, 632.
— dioxyd **200**, **201**.
— peroxyd 201.
— sesquioxyd **200**.
— tetroxyd **200**, **201**.
— trioxyd 200.
— wasserstoffsäure 495.
Stiffened lard 556.
Stigmarien 625.
Stockpunkt 83.
Stoffbeutelfilter 115.
Stoßkraftverteiler 47.
Strahlenstärke 592.
Strangpresse 374.
Streifenkohlen 635.
STRELSche Schwimmvorrichtung 40.
Streudüsen 44, 230.
Stroh-butter 560.
— mehl 620.
Strontium-resinat 432.
— sulfat 125.
— sulfid 325.
— sulfat 146.
Strychnin 55, 61.
— nitrat 62.
— weizen 62.
Stückkohle 639.
Styrol 667.
Sublimator 152.
Sublimatseife 377.
Sublimoform 59.
Succinimid-Quecksilber 1.
Sulfamid 322.
Sulfammon 123.
Sulfanilsäure 116, 118, 316.
Sulfate 123.
Sulfid 122.
Sulfide 123, 325.
Sulfitablage 100.
Sulfite 159, **165**, 390, 577.
Sulfitlaugen-Anlage 153.
Sulfitzellstoff 139, 164.
— ablage 383.
Sulfoid 122.
Sulfomonoponsäure 321.
Sulfonitronsäure 203.
Sulfoponsäure **323**.
Sulfosalicylsäure 174.
Sulfurimeter 139.
Sulfuröl 191, 351.
Sulfuroilivenöl 351.
Sulfuryl-chlorid 142, 145, 173, 321, **322**.
— oxychlorid **320**.
Suprenin 90.
Süßes Verfahren 591.
Süßrahmbutter 560.
Syrgol 501.
T.
Tabakbeize 59.
— extrakt 60.
— lauge 59.
— präparate 61.
— pulver 55.
Taccastärke 598.
Tafelöle 536.
Tahiti-Arrowroot 598.
Tailings 479.
Talg 80, 86, 88, 89, 351, 368, 369, 372, 374, 574, 643.
— fettsäure 365.
Talgol 352.
Talkum 60, 87, 88, 375, 394, 524, 620, 623.
Tange 626.
Tangentialebleikammer 251.
Tangtheorie 626.
Tankwagen für flüssigen Sauerstoff 22.
Tantal 502.
Tantiron 269, 514.
Tapioka 597.
Taschentuch 114.
Tauchglockenwäscher 302.
TAVLORSches Schwefelkohlenstoffverfahren 188.
Teer 37, 55, 59, 74, 75, 76, 656.
— blasen 668, 669.
Teerdestillationsanlage 670, 680, 681, 682, 683.
— apparate 677, 678.
— betrieb 674.
— blasen 668, 669.
Teer-entwässerung 673.
— fettöle 85, 86, 94.
— naht 659.
— öle 61, 656.
— phenole 55.
— präparierter 705.
— preise 657.
— seife 377.
Teilapparat 575.
Tellerknetter 574.
Tellur 290, 321, 392.
— verbindungen 313.
TENTELEW-sche Kontaktanlage 305.
— scher Tauchglockenwäscher 302.
— scher Überhitzer 303.
— sche Schwefelsäuredarstellung 301.
Terebinth 435, 436.
Terpentin 61, 336, 430.
— öl 80, 101, 108, 430, 435, 436, 621.
Terpineol 104, 375.
Terralith 618.
Terrazzoimitation 624.
Tetanus 403, 414.
— antitoxin 417, 418.
— serum **414**.
— toxin 416.
Tetrabromkohlenstoff 184.
Tetrachlor-äthan 104.
— kohlenstoff 143, 184, 191, 378, 505.
Tetrahydrobenzol 667, 685.
Tetralin 104.
Tetramethylbenzole 667.
Tetramethyldiaminobenzophenon 37.
— chlorid 36.
Tetramethyldiaminosele-nopyrin 396.
Tetrapol 378.
Tetrathionsäure 165.
Thallium 209, 391.
Thermisilid 269, 514.
Thermit 505.
Thermoskop 498.
Thiobrenzcatechin 180.
Thiocatechin 175.
Thiocol 528.
Thiodiphenylamin 177.
Thiogen-dunkelrot 180.
— farbstoffe 175, 181.
— heliotrop 180.
— purpur 180.
— verfahren 131.
— violett 180.
Thioharnstoff 191, 330.
Thionalfarbstoffe 175.
Thionaphthen 667, 698.
Thionfarbstoffe 175.
Thionylchlorid 142, 143, **173**, 323.
Thiophen 667, 685.
Thiophene 684.
Thiophorfarbstoffe 175.
Thioschwefelsäure 323.
Thiosulfate 567.
Thiosulfatlaugerei 483.
Thiotolen 667.
Thioxen 667.
Thioxinfarbstoffe 175.
Thoroxyl 306.
Thymol 528.
Tiefemperatur-teer 657.
— teeröle 85.
— verkokung 93, 94.
Tiegelprobe 441, 442.
Tiemannit 391.
Tieres 555.
Tigerauge 518.
Tina-Almagamation 477, 482.
Tinas 477.
TINTIN-Prozeß 477.
TISSOT-Schutzmaske 112.
Titan 518.
— carbid 396.
— oxyd 306.
Toluidin 178, 179, 580, 667, 707.
Toluol 323, 499, 658, 661, 662, 664, 665, 667, 684, 686, 706, 707, 708.
— sulfochloride 321.
— sulfosäure 174.

- Toluylendiamin 175, 179.
 — disulfid 179.
 Toluylendithioharnstoff 179.
 Toly-äthoxyphenylamin 37.
 — naphthylaminsulfosäuren 181.
 Ton 64, 157, 158, 379, 384, 468, 523, 615.
 — erde 81, 510, 519, 523, 631.
 — gruppe 522.
 Topas 518, 523.
 TOPFScher Schrägrost 271.
 Torbanit 63.
 Torf 626.
 — mull 620.
 — teere 658.
 Torgament 618.
 Tovotefette 87.
 Toxoide 408.
 Toxon 407.
 Trägheit des Selens 389.
 Tram 339.
 Tran 86, 87, 99, 108, 371, 536, 537, 559.
 — gehärteter 352, 563.
 Transformatoröl 93.
 Transmissionsöle 84.
 Transparentseifen 349, 353, 371, 375.
 Traubenzucker 399, 499, **606**; s. auch Glucose.
 TRAUTZsche Schwefelsäuretheorie 207.
 TREDINNICK-Verfahren 453.
 Treib-herde 466, 467.
 — öle 699, 702.
 — riemenadhäsionsfette 89.
 Triacetylstärke 583.
 Triäthylphosphin 190.
 Tribrompropan 618.
 Tricalciumsilicat 524.
 Trichloräthylen 136, 378.
 Tridymit 519.
 Trikielsäure 522.
 Trimethylpyridine 667.
 Trinitrotoluol 323.
 Tripel 520.
 Triphenylmethan 123.
 Trisalz 484.
 Tristearin 616, **617**.
 Trisulfimid 322.
 Trithionsäure 165, 323.
 Trocken-öle 436.
 — präparat flüssig 435.
 — stärke 586.
 — stoffe **430**.
 Trommelöfen 217.
 Tropensäure-scopolein 530.
 — tropein 530.
 Tropine 533.
 Tropensammler 227.
 Tropföler 96.
 Tropin 529.
 Trümer 637.
 T-Teer 657.
- Turbanit 635.
 Turbinen-mischer 685.
 — öle 84.
 Türkischrotöl 386.
 Turmsysteme 258.
 Tussah 342.
 Tuttenprobe 441, 442.
- U.**
- Über-fettung 377.
 — hitzer 303.
 — laufbahn 669.
 — lauffinnen 244.
 Überschwefelsäure **323**.
 — anhydrid 145.
 ULJANINSche Selenzelle 394.
 Ultramarinblau 375.
 Ultramarine 122, 140.
 Umwandlungstheorie 626.
 Ungarisches Verfahren 591.
 Ungeziefer 53.
 Universalsikkativ 435.
 Unterschweiflige Säure **174**.
 Uraneisen 313.
 Uraniagrün 56.
 Uran-oxyd 306, 395.
 — sulfat 306.
 Urotropin 500.
 Uspulium 59.
- V.**
- Vakuum-distillation 690.
 — stärketrockner 587.
 Valeriansäure 616.
 Vanadin 502.
 — eisen 313.
 — pentoxyd 89.
 — säure 289, 306, 313.
 Vanillin 375.
 Vantaggiata 139.
 Variola 428.
 Vaseline 326, 399.
 — briketts 88.
 — öle 99, 540.
 Ventilatoren 231.
 Ventilator „Frithjof“ 232.
 Verband 362.
 — watte 114.
 Verbleien 446.
 Verbund-Entwässerungs-apparat 597.
 Verkaufsglätte 470.
 Vermalin 57.
 Vermoderung 625.
 Vernisne 435.
 Verteilerinnen 46.
 Vertikalretortenteer 662, 664.
 Vertorfung 625.
 Verwesung 625.
 Vesuvium 375.
 Vetiveröl 375.
 Vidalschwarz 175.
 Viscose 183, 195.
 — seide 140.
 Viscosität 83, 349.
- VITALISChe Reaktion 531, 532, 533, 534.
 Vitamine 539.
 Vitreosil 277.
 — schalen 253.
 Vitriol-schiefer 280.
 — stein 281.
 Vogelöl 61.
 Vollmilch 565.
 Voltölle 87.
 Volviclava 43, 242, 278.
 Vorräter 584.
 Vorschlagsglätte 470.
 Vulkanöle 85, 91.
- W.**
- Wachs 37, 89, 100, 625.
 — alkohole 385.
 Wagenfette 88.
 Walkfett 372.
 Walrat 616.
 Waltran, gehärteter 563.
 Walzen-briketts 88.
 — presse 558.
 Walzmaschine 573.
 — wagen 573.
 Warmpreßgut 692.
 Wasch-blei 465.
 — öle 699.
 — turm 154.
 WASHOE-Prozeß 477, 479.
 Wasserbadkessel 102.
 Wassergas 131, 136.
 — teer 664.
 Wasserglas 55, 242, 247, 354, 378, 379, 381, 382, 383, 385, 520, **524**, 619.
 — mehl 527.
 Wasserlösliche Öle 89.
 Wasserstoff 6, 23, 326, 501, 504, 616, 629, 630, 632.
 — superoxyd 9, 265, 321, 343, 390.
 Wattleiter 115.
 WEBBSche Becherapparate 274.
 Wechselvorlage 672.
 WEDGE-Ofen 216.
 Wehrwerk 357.
 Weichparaffin 73, 74.
 Weinsäure 547, 600.
 Weißgültigerz 440.
 Weizen-mehl 62.
 — stärke 582, 584, **590**, 599, 602, 604, 605, 606.
 Werkblei 446, 465.
 Werneritgruppe 522.
 Western steam lard 555.
 Westrumit 90, 615.
 Wetter 641.
 — maschinen 643.
 — scheider 643.
 WIDMER-ACKERMANN-scher Formfüllapparat 552, 553.
 Wiederbelebungsgesetz Dr. BRATT 29.
- Wiener Leim 592.
 Wilde Seiden 342.
 WILD-Ofen 218.
 Windöfen 462.
 WINKLERsche Schwefel-trioxyddarstellung 291.
 Winteröl 550.
 Wipper 639.
 Wismut 448, 453, 457, 466, 499, 502.
 — glätte 472.
 — resinat 432.
 WOITEScher Schwefel-ofen 149.
 Wolfram 502, 709.
 — säure 8, 306.
 Wollastonit 523.
 Wolle 620.
 Wollfett 86.
 WOLFSche Benzinlampe 643.
 WOOD-Maschine 333.
 — sches Metall 634.
 Wundstarrkrampf 403.
 — serum **414**.
 Würfelkohle 639.
 WYLDscher Schwefelofen 151.
- X.**
- Xanthogenate 183.
 Xerotine 435.
 Xylenole 667, 675, 689, 695, 698.
 Xylol 60, 662, 664, 665, 667, 684, 708.
 Xylolith 618.
- Y.**
- Ylang-Ylangöl 375.
- Z.**
- Zabulon 56.
 Zähigkeit 83, 95.
 Zeckenokks 236.
 Zeitbestimmung 395.
 Zellpech 89.
 Zement 157.
 — farben 621.
 Zementine 435.
 Zentrifugalentstauber 220.
 Zentrifischer Heber 38, 40.
 — Überlaufverteiler 40.
 Zeolith 522, 523.
 Zibeth 375, 528.
 Ziegelmehl 620.
 Ziegen-butter 562.
 — talg 559.
 ZIERVOGEL-Prozeß 483, 486.
 Zink 38, 53, 62, 196, 339, 442, 443, 454, 465, 476, 487, 489, 499, 502, 503, 507, 528, 535.
 — amalgam 476, 478, 479.

- Zink-Blei-Silber-Legierung 461.
 Zinkblende 131, 184, 208, 213, 331, 335, 440.
 — röstgase 214.
 — röstofen 217.
 Zink-chlorid 59, 93, 335, 421, 478, 529, 582.
 — entsilberung 454, 457, 461.
 — erze 442.
 — oxyd 173, 435, 461.
 — resinat 432, 435.
- Zinkschaum-destillationsofen 462.
 — presse 460.
 Zinksikkative **435**.
 Zink-Silber-Legierung 445.
 — — Schmelzdiagramm 455, 456.
 Zink-staub 505.
 — sulfat 173, 435.
 — sulfid **173**.
 Zinn 38, 62, 78, 198, 322, 339, 442, 457, 499, 502, 503, 528, 580, 709.
- Zinn-chloride 174.
 — chlorür 316.
 — erze 442.
 Zinn-Kupfer-Bronze 580.
 — — Legierungen 580.
 Zinnober 140, 375.
 Zinn-oxyd 313.
 — resinat 432.
 — salz 621.
 — tetrachlorid 322.
 Zirkon 31.
 — oxyd 306.
 Z-Kühler 156.
 Z-Mundstückgerät 109.
- Zoocide 54.
 Zorget 391, 393.
 Zucker 62, 376, 385.
 — bürgerprobe 610, 612, 613.
 — säure 547.
 Zuführungsvorrichtung 572.
 Zugregulierung 230.
 Zünd-hölzer 140.
 — kirsche 505.
 Zweisäulenapparat 16.
 Zweistundengerät DRÄGER 28, 29.
 Zylinderöle 83, 95.

7642575



3 1378 00764 2575

TP9
U41
v.10
1922

Ullmann, F.
Enzyklopädie der technisch
en chemie.

40083

40083

